

## Bibliographic Fields

## Document Identity

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2003-206346(P2003-206346  
A)

(43)【公開日】

平成15年7月22日(2003. 7. 22)

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2003- 206346(P2003-  
206346A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 15\*July 22\*(2003.7.22)

## Public Availability

(43)【公開日】

平成15年7月22日(2003. 7. 22)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

Heisei 15\*July 22\*(2003.7.22)

## Technical

(54)【発明の名称】

ポリエステル組成物の製造方法

(54) [Title of Invention]

MANUFACTURING METHOD OF POLYESTER  
COMPOSITION

(51)【国際特許分類第7版】

C08G 63/88

C08L 67/02

【FI】

C08G 63/88

C08L 67/02

【請求項の数】

7

【出願形態】

OL

【全頁数】

19

【テーマコード(参考)】

4J0024J029

【Fターム(参考)】

4J002 BB022 BB032 BB042 BB062 BB072  
BB082 BB112 BB122 BB142 BB152 BB172  
CB002 CF061 CL002 CL012 CL022 CL032  
CL042 CL052 GG00 4J029 AA03 AB04 AC01

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

C08G 63/88

C08L 67/02

【FI】

C08G 63/88

C08L 67/02

[Number of Claims]

7

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

19

[Theme Code (For Reference)]

4J0024J029

[F Term (For Reference)]

4J002 BB022 BB032 BB042 BB062 BB072 BB082 BB112  
BB122 BB142 BB152 BB172 CB002 CF061 CL002 CL012  
CL022 CL032 CL042 CL052 GG00 4J029 AA03 AB04  
AC01 AC02 AE01 BA 03 BA 04 BA 05 BA 10 BB12A

JP2003206346A

2003-7-22

AC02 AE01 BA03 BA04 BA05 BA10 BB12A  
BD06A BF09 CB05A CB06A CB10A CB12A  
CC06A EB05A HA01 HB01 KE03 KE05 KE12  
KH08 LB05

BD06A BF09 CB05A CB06A CB10A CB12A CC06A  
EB05A HA01 HB01 KE03 KE05 KE12 KH08 LB05

**Filing**

【審査請求】

[Request for Examination]

未請求

Unrequested

(21)【出願番号】

(21) [Application Number]

特願2002-323990(P2002-323990)

Japan Patent Application 2002- 323990(P2002- 323990)

(22)【出願日】

(22) [Application Date]

平成14年11月7日(2002. 11. 7)

Heisei 14\*November 7\*(2002.11.7)

**Foreign Priority**

(31)【優先権主張番号】

(31) [Priority Application Number]

特願2001-343590(P2001-343590)

Japan Patent Application 2001- 343590(P2001- 343590)

(32)【優先日】

(32) [Priority Date]

平成13年11月8日(2001. 11. 8)

Heisei 13\*November 8\*(2001.11.8)

(33)【優先権主張国】

(33) [Priority Country]

日本(JP)

Japan (JP)

**Parties**

**Applicants**

(71)【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】

[Identification Number]

000003160

0000031 60

【氏名又は名称】

[Name]

東洋紡績株式会社

TOYOBO CO. LTD. (DB 69-053-8160)

【住所又は居所】

[Address]

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Dojimahama 2-2-8

**Inventors**

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

松井 義直

Matsui Yoshinao

【住所又は居所】

[Address]

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

Shiga Prefecture Otsu City Katada 2-1-1 Toyobo Co. Ltd.  
(DB 69-053-8160) Central Research Laboratory \*

(72)【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】

[Name]

原 厚

## 【住所又は居所】

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

(72)【発明者】

## 【氏名】

犬塚 憲一

## 【住所又は居所】

山口県岩国市灘町1番1号 東洋紡績株式会社岩国工場内

(72)【発明者】

## 【氏名】

衛藤 嘉孝

## 【住所又は居所】

滋賀県滋賀郡志賀町高城248番の20

## Abstract

(57)【要約】

## 【課題】

長時間連続成形性に優れ、透明性、耐熱性の優れた成形体、特に耐熱性中空成形体を得ることができ、ポリエステルの製造方法を提供すること。

## 【解決手段】

ポリエステルとポリオレフィン樹脂製部材、ポリアミド樹脂製部材、ポリアセタール樹脂製部材のうち少なくともいずれか一種の部材とを、特定条件下で接触処理する接触処理工程を含むことを特徴とする、IV が 0.60~1.20dl/g、環状 3 量体の含有量が 0.6 重量%以下、ファイン含有量、フィルム状物含有量が 500ppm 以下で、かつ前記ファインの融解ピーク温度の最も高温側の融解ピーク温度が 265 deg C 以下であるポリエステル組成物であって、TMA により測定した寸法変化率が 1.0%~5.0%であり、ヘイズが 15%以下であるポリエステル組成物の製造方法。

## Claims

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

主としてテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、主としてエチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とをエステル化またはエステル交換する低重合体製造工程(a)、前記

\* \*

## [Address]

Shiga Prefecture Otsu City Katada 2-1-1 Toyobo Co. Ltd.  
(DB 69-053-8160) Central Research Laboratory \*

(72) [Inventor]

## [Name]

dog \* Kenichi

## [Address]

Yamaguchi Prefecture Iwakuni City Nada-machi 1-1 Toyobo Co. Ltd. (DB 69-053-8160) Iwakuni Works \*

(72) [Inventor]

## [Name]

Eto Yoshitaka

## [Address]

Shiga Prefecture Shiga-gun Shiga-cho Takashiro 2No.48 \*20

(57) [Abstract]

## [Problems to be Solved by the Invention]

It is superior in lengthy continuous molding property, offer manufacturing method of polyester which can acquire molded article, especially heat resistance hollow molded article where transparency, heat resistance is superior.

## [Means to Solve the Problems]

contact process step which inside polyester and polyolefin resin member, polyamide resin member, polyacetal resin member contact process does the member of any one kind, at least under certain conditions is included, it makes feature, IV content of 0.60 - 1.20 dl/g, cyclic trimer 0.6 weight % or less, fine content, film content being 500 ppm or less, with polyester composition where at same time most melting peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of aforementioned fine is 265 deg C or less, dimensional deformation ratio which was measured due to TMA with 1.0% - 5.0%, the manufacturing method of polyester composition where haze is 15% or less

## [Claim(s)]

## [Claim 1]

terephthalic acid or ester-forming derivative and, mainly mainly ethyleneglycol or low molecular weight polymer production step which ester-forming derivative esterification or transesterification is done (a), melt condensation

低重合体製造工程で得られた低重合体を溶融重縮合する溶融重縮合工程(b)、前記溶融重縮合工程で得られたポリエステルを固相重合する固相重合工程(c)、前記固相重合工程で得られたポリエステルの水と接触処理させる水処理工程(d)、前記水処理工程で得られたポリエステルからファイン及び/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(e)、および前記ファイン等除去工程で得られたポリエステルとポリオレフィン樹脂製部材、ポリアミド樹脂製部材、ポリアセタール樹脂製部材のうち少なくともいずれか一種の部材とを、前記部材の表面積(cm<sup>2</sup>)と単位時間当たりの前記ポリエステルの処理量(トン/時)との比Aが下記の式を満足するようにして接触処理する接触処理工程(f)を含むことを特徴とする、極限粘度が0.60~1.20デシリットル/グラム、環状三量体の含有量が0.6重量%以下、ファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のいずれかの含有量が500ppm以下で、かつ前記ファインの融解ピーク温度の最も高温側の融解ピーク温度が265 deg C以下であるポリエステル組成物であって、前記ポリエステル組成物を溶融成形して得られた成形体を熱機械分析(TMA)により測定した寸法変化率が1.0%~5.0%であり、ヘイズが15%以下であるポリエステル組成物の製造方法。

$A = [\text{前記部材の表面積}(\text{cm}^2)] / \text{単位時間当たりのポリエステルの処理量}(\text{トン/時}) = 6 \sim 5000$

#### 【請求項2】

前記溶融重縮合工程(b)と前記固相重合工程(c)の中間工程または前記固相重合工程(c)と前記水処理工程(d)の中間工程の少なくとも一つの間工程に、ファイン及び/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(g)を追加することを特徴とする請求項1に記載のポリエステル組成物の製造方法。

#### 【請求項3】

前記固相重合工程(c)または前記水処理工程(d)の工程のうち少なくとも一つの工程へ供給されるポリエステルのファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のいずれかの含有量

polymerization step which low molecular weight polymer which is acquired with aforementioned low molecular weight polymer production step melt condensation polymerization is done (b), solid phase polymerization step which polyester which is acquired with aforementioned melt condensation polymerization step the solid phase polymerization is done (c), polyester which is acquired with aforementioned solid phase polymerization step water and contact process water treatment step which is done (d), removal process (e), and inside polyester and polyolefin resin member, polyamide resin member, polyacetal resin member which with removal process such as aforementioned fine are acquired such as fine which removes fine and/or film from polyester which is acquired with the aforementioned water treatment step at least member of any one kind, contact process step (f) which contact process is done is included surface area of the aforementioned member (cm<sup>2</sup>) with treated amount of aforementioned polyester of per unit time (ton/hr) with that ratio A satisfies below-mentioned formula it makes feature, intrinsic viscosity content of 0.60 - 1.20 deciliter /gram, cyclic trimer content of any of total content of 0.6 weight % or less, fine content, film content, or fine content and film content being 500 ppm or less, At same time with polyester composition where most melting peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of aforementioned fine is 265 deg C or less, melt molding doing aforementioned polyester composition, dimensional deformation ratio which measured molded article which it acquires due to thermomechanical analysis (TMA) with 1.0% - 5.0%, manufacturing method of polyester composition where haze is 15% or less

treated amount of polyester of  $A = \{ \text{surface area of aforementioned member (cm}^2 \text{)} \} / \text{per unit time (ton/hr)} = 6 - 5000$

#### [Claim 2]

Aforementioned melt condensation polymerization step (b) with intermediate process or aforementioned solid phase polymerization step of aforementioned solid phase polymerization step (c) (c) with removal process (g) is added to the intermediate process of at least one of intermediate process of aforementioned water treatment step (d), manufacturing method of polyester composition which is stated in Claim 1 which is made feature such as fine which removes fine and/or film

#### [Claim 3]

Aforementioned solid phase polymerization step (c) or is supplied content of any of total content of fine content, film content, or fine content and film content of polyester which is 500 ppm or less to step of inside at least one of step of the aforementioned water treatment step (d) and

が500ppm以下であることを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載のポリエステル組成物の製造方法。

【請求項4】

前記ファイン等除去工程(e)を経由して前記接触処理工程(f)へ供給されるポリエステル中に含まれるファインの融解ピーク温度の最も高温側の融解ピーク温度が、265 deg C 以下であることを特徴とする請求項1、2または3のいずれかに記載のポリエステル組成物の製造方法。

【請求項5】

前記固相重合工程(c)あるいは前記水処理工程(d)のうち少なくともいずれか一つの工程へ供給されるポリエステル中に含まれるファインの融解ピーク温度の最も高温側の融解ピーク温度が、265 deg C 以下であることを特徴とする請求項1、2、3または4のいずれかに記載のポリエステル組成物の製造方法。

【請求項6】

前記ポリオレフィン樹脂が、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリメチルペンテン系樹脂、ポリブテン系樹脂からなる群から選ばれた少なくとも一種の樹脂であることを特徴とする請求項1、2、3、4または5のいずれかに記載のポリエステル組成物の製造方法。

【請求項7】

前記部材が、ポリエステルの気力輸送用の配管、ポリエステルの重力輸送用配管、ポリエステルの移送経路に設置された棒状、板状または網状体からなる群から選ばれた少なくとも一種の部材であることを特徴とする請求項1、2、3、4、5または6のいずれかに記載のポリエステル組成物の製造方法。

Specification

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、飲料用ボトルをはじめとする中空成形体、フィルム、シートなどの成形体の素材として好適に用いられるポリエステル組成物の製造方法に関するものであり、特に、透明性及び耐熱寸法安定性に優れた中空成形体や透明性、滑り性および成形後の寸法安定性に優れたシート状物を与えるポリエステル組成物の製造方法に関するものである。

manufacturing method . of polyester composition which is stated in any of Claim 1 or 2 which is made feature

[Claim 4]

Most melting peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of fine which is included in polyester which to aforementioned contact process step (f) is supplied, is 265 deg C or less via removal process (e) such as aforementioned fine and manufacturing method . of polyester composition which is stated in any of the Claim 1, 2 or 3 which is made feature

[Claim 5]

Aforementioned solid phase polymerization step (c) or most melting peak temperature of high temperature side of the melting peak temperature of fine which is included in polyester which among the aforementioned water treatment step (d) is supplied to step of any one at least, is 265 deg C or less and Claim 1, 2, 3 which is made feature or manufacturing method . of polyester composition which is stated in any of 4

[Claim 6]

Aforementioned polyolefin resin, is resin of at least one kind which is chosen from group which consists of polyethylene resin, polypropylene resin, poly methylpentene type resin, polybutene resin and manufacturing method . of the polyester composition which is stated in any of Claim 1, 2, 3, 4 or 5 which is made feature

[Claim 7]

Aforementioned member; is member of at least one kind which is chosen from group which consists of rod, platelet or net which is installed in transport line of pipe, polyester for gravity transport of pipe, polyester for pneumatic transport of polyester and manufacturing method . of polyester composition which is stated in any of Claim 1, 2, 3, 4, 5 or 6 which is made feature

[Description of the Invention]

【0001】

[Technological Field of Invention]

As for this invention, being something regarding manufacturing method of polyester composition which is used for ideal as material of hollow molded article, film, sheet or other molded article which begins the beverage bottle, especially, it is something regarding manufacturing method of polyester composition which gives hollow molded article which is superior in transparency and dimensional stability on heating and sheet which is superior in dimensional stability

また、本発明は、中空成形体を成形する際に熱処理金型からの離型性が良好で、長時間連続成形性に優れたポリエステル組成物の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステル(以下 PET と略称することがある)は、その優れた透明性、機械的強度、耐熱性、ガスバリア性等の特性により、炭酸飲料、ジュース、ミネラルウォーター等の容器の素材として採用されており、その普及はめざましいものがある。

これらの用途において、ポリエステル製ボトルに高温で殺菌した飲料を熱充填したり、また飲料を充填後高温で殺菌したりするが、通常のポリエステル製ボトルでは、このような熱充填処理時等に収縮、変形が起こり問題となる。

ポリエステル製ボトルの耐熱性を向上させる方法として、ボトル口栓部を熱処理して結晶化度を高めたり、また延伸したボトルを熱固定させたりする方法が提案されている。

特に口栓部の結晶化が不十分であったり、また結晶化度のばらつきが大きい場合にはキャップとの密封性が悪くなり、内容物の漏れが生ずることがある。

【0003】

また、果汁飲料、ウーロン茶およびミネラルウォーターなどのように熱充填を必要とする飲料の場合には、プリフォームまたは成形されたボトルの口栓部を熱処理して結晶化する方法(特開昭 55-79237 号公報、特開昭 58-110221 号公報等に記載の方法)が一般的である。

このような方法、すなわち口栓部、肩部を熱処理して耐熱性を向上させる方法は、結晶化処理をする時間・温度が生産性に大きく影響し、低温でかつ短時間で処理できる、結晶化速度が速い PET であることが好ましい。

一方、胴部についてはボトル内容物の色調を悪化させないように、成形時の熱処理を施しても透明であることが要求されており、口栓部と胴部では相反する特性が必要である。

after transparency, lubricity and formation.

In addition, this invention, when hollow molded article forming, mold release property from the thermal processing mold being satisfactory, is something regarding manufacturing method of the polyester composition which is superior in lengthy continuous molding property.

【0002】

[Prior Art]

polyester (Below PET abbreviates is.) where main repeat unit is ethylene terephthalate is adopted as for the spread are remarkable ones that with transparency, mechanical strength, heat resistance, gas barrier property or other characteristic which is superior, as material of carbonated beverage, juice, mineral water or other container.

In these application, in polyester bottle beverage which sterilization is done the hot filling is done with high temperature, in addition beverage after being filled sterilization is done with high temperature, but with conventional polyester bottle, contraction and deformation happen this kind of hot filling treatment time and etc become problem.

thermal processing doing bottle mouth part heat resistance of polyester bottle as method which improves, heat-set is done method which has been proposed the bottle which raises degree of crystallization, in addition draws.

Especially, crystallization of mouth part being insufficient, in addition when scatter of degree of crystallization is large, sealing property of cap becomes bad, leak of contents occurs, is.

【0003】

In addition, fruit juice beverage, oolong tea and mineral water or other way in case of beverage which needs hot filling, preform or thermal processing doing mouth part of bottle which formed, method (method which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 55-79237 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Showa 58-110221 disclosure etc) which crystallization is done is general.

This kind of method. Namely thermal processing doing mouth part, shoulder part, heat resistance time \* temperature which does crystallization process can have an influence method which improves, on productivity largely, with low temperature and can treat with short time, it is a PET where crystallization rate is fast, it is desirable.

On one hand, concerning shaft color of bottle contents in order not to deteriorate, administering thermal processing when forming, it is a transparent, we are required, with mouth part and shaft characteristic which reciprocal is done is

【0004】

また、ボトル胴部の耐熱性を向上させるため、例えば、特公昭 59-6216 号公報に見られる通り、延伸ブロー金型の温度を高温にして熱処理する方法が採られる。

しかし、このような方法によって同一金型を用いて多数のボトル成形を続けると、長時間の運転に伴って得られるボトルが白化して透明性が低下し、商品価値のないボトルしか得られなくなる。

これは金型表面に PET に起因する付着物が付き、その結果金型汚れとなり、この金型汚れがボトルの表面に転写するためであることが分かった。

特に、近年では、ボトルの小型化とともに成形速度が高速化されてきており、生産性の面から口栓部の結晶化のための加熱時間短縮や金型汚れはより大きな問題となってきた。

【0005】

また、PET をシート状物に押し出し、これを真空成形して得た成形体に食品を充填後同一素材からなる蓋をし放置しておくとし蓋の密封性が悪くなったり、また前記成形体を長期間放置しておくとし蓋が出来なくなったりする。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

このような問題を解決するために種々の提案がなされている。

例えば、ポリエチレンテレフタレートにカオリン、タルク等の無機核剤を添加する方法(特開昭 56-2342 号公報、特開昭 56-21832 号公報)、モンタン酸ワックス塩等の有機核剤を添加する方法(特開昭 57-125246 号公報、特開昭 57-207639 号公報)があるが、これらの方法は異物やくもりの発生を伴い実用化には問題がある。

また、原料ポリエステルに、前記ポリエステルから熔融成形して得たポリエステル成形体を粉碎した処理ポリエステルを添加する方法(特開平 5-105807 号公報)があるが、この方法は熔融成

necessary.

【0004】

In addition, as at heat resistance of bottle shaft in order to improve, been able to look in for example Japan Examined Patent Publication Sho 59-6216 disclosure, method which thermal processing is done is taken with temperature of drawing blowing mold as high temperature.

But, when multiple bottle molding is continued with this kind of method making use of same mold, bottle which is acquired attendant upon driving the lengthy doing, whitening to decrease, only bottle which does not have commercial value it can acquire transparency and becomes.

As for this deposit which originates in PET in mold surface was attached, as a result became mold fouling, is, because this mold fouling copiesto surface of bottle, understood.

Especially, recently, with miniaturization of bottle molding speed has been done acceleration, heating time shortening and mold fouling for crystallization of the mouth part have become a larger problem from aspect of productivity.

【0005】

In addition, when after being filled when it does lid which consists of same material and leaves contraction happens and the unsealing property of lid becomes bad, in addition aforementioned molded article long period it leaves foodstuff in molded article which vacuum forming doing extrusion, this in sheet, acquires PET contraction happens and the lid becomes impossible.

【0006】

【Problems to be Solved by the Invention】

various proposition has done in order to solve this kind of problem.

method which adds kaolin, talc or other inorganic nucleating agent to for example polyethylene terephthalate (Japan Unexamined Patent Publication Showa 56-2342 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Showa 56-21832 disclosure), there is a method (Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-125246 disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-207639 disclosure) which adds montan acid wax salt or other organic nucleating agent, but these method accompany occurrence of the foreign matter and haze and is a problem in utilization.

In addition, in starting material polyester, melt molding doing from aforementioned polyester, there is a method (Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-105807 disclosure) which adds treatment polyester which the polyester molded

形粉碎という余分な工程が必要であり、さらにこのような後工程でポリエステル以外の夾雑物が混入する危険性があり、経済的および品質的に好ましい方法ではない。

また、耐熱性樹脂製ピ-スを口栓部に挿入する方法(特開昭 61-259946 号公報、特開平 2-269638 号公報)が提案されているが、ボトルの生産性が悪く、また、リサイクル性にも問題がある。

【0007】

また、PET チップを流動条件下にポリエチレン部材と接触させることによる PET の改質法(特開平 9-71639 号公報)や、同様の条件下にポリプロピレン系樹脂またはポリアミド系樹脂からなる部材と接触させることによる PET の改質法(特開平 11-209492 号公報)が提案されているが、このような方法によっても安定した結晶化速度や透明性を得るのが非常に難しいことが分かった。

【0008】

本発明は、上記従来の方法の有する問題点を解決し、透明性および耐熱寸法安定性の優れた成形体、特に大型中空成形体を効率よく生産することができ、また金型を汚すことの少ない長時間連続成形性に優れたポリエステル組成物の製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明のポリエステル組成物の製造方法は、主としてテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、主としてエチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とをエステル化またはエステル交換する低重合体製造工程(a)、前記低重合体製造工程で得られた低重合体を溶融重縮合する溶融重縮合工程(b)、前記溶融重縮合工程で得られたポリエステルを固相重合する固相重合工程(c)、前記固相重合工程で得られたポリエステルの水と接触処理させる水処理工程(d)、前記水処理工程で得られたポリエステルからファイン及び/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(e)、および前記ファイン等除去工程で得られたポリエステルとポリオレフィン樹脂製部材、ポリアミド樹脂製部材、ポリアセタール樹脂製部材

article which it acquires powder fragment is done, but as for this method the excess step, melt molding powder fragment being necessary, furthermore is a risk which impurity other than polyester mixes with this kind of postprocessing, it is not a preferred method in economical or qualitative.

In addition, method (Japan Unexamined Patent Publication Showa 61- 259946disclosure, Japan Unexamined Patent Publication Hei 2- 269638disclosure) which inserts heat resistant resin make piece in the mouth part is proposed, but productivity of bottle is bad, in addition, is a problem even in recycleable.

【0007】

In addition, by fact that it contacts with polyethylene part material under flow condition improvement method of PET (Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-71639disclosure) and, improvement method (Japan Unexamined Patent Publication Hei 11- 209492disclosure) of PET has been proposed PET chip by fact that it contacts with member which consists of polypropylene resin or polyamide resin under the similar condition, but it is very difficult to obtain crystallization rate and the transparency which are stabilized even with this kind of method understood.

【0008】

manufacturing method of polyester composition which is superior in lengthy continuous molding property whose it is few this invention to solve problem which above-mentioned conventional method has, to produce molded article, especially large type hollow molded article where transparency and dimensional stability on heating are superior efficiently to be possible, in addition to pollute mold is offered makes objective.

【0009】

【Means to Solve the Problems】

In order to achieve above-mentioned objective, as for manufacturing method of the polyester composition of this invention, terephthalic acid or ester-forming derivative and, mainly mainly the ethyleneglycol or low molecular weight polymer production step which ester-forming derivative esterification or transesterification is done (a), melt condensation polymerization step which low molecular weight polymer which is acquired with aforementioned low molecular weight polymer production step the melt condensation polymerization is done (b), solid phase polymerization step which polyester which is acquired with the aforementioned melt condensation polymerization step solid phase polymerization is done (c), polyester which is acquired with aforementioned solid phase polymerization step water and water treatment step which contact process is done (d), removal process (e), and inside the polyester and



のうち少なくともいずれか一種の部材とを、前記部材の表面積( $\text{cm}^2$ )と単位時間当たりの前記ポリエステル処理量(トン/時)との比  $A$  が下記の式を満足するようにして接触処理する接触処理工程(f)を含むことを特徴とする、極限粘度が  $0.60 \sim 1.20$  デシリットル/グラム、環状三量体の含有量が  $0.6$  重量%以下、ファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のいずれかの含有量が  $500\text{ppm}$  以下で、かつ前記ファインの融解ピーク温度の最も高温側の融解ピーク温度が  $265^\circ\text{C}$  以下であるポリエステル組成物であって、前記ポリエステル組成物を溶融成形して得られた成形体を熱機械分析(TMA)により測定した寸法変化率が  $1.0\% \sim 5.0\%$  であり、ヘイズが  $15\%$  以下であるポリエステルの製造方法である。

$A = [\text{前記部材の表面積}(\text{cm}^2)] / \text{単位時間当たりのポリエステル処理量(トン/時)} = 6 \sim 5000$

#### 【0010】

ここで、ファインとは JIS-Z8801 による呼び寸法  $1.7\text{mm}$  の金網をはった篩いを通過したポリエステルの微粉末を意味し、またフィルム状物とは JIS-Z8801 による呼び寸法  $5.6\text{mm}$  の金網をはった篩い上に残ったポリエステルのうち、2 個以上のチップが融着したり、あるいは正常な形状より大きく切断されたチップ状物を除去後のフィルム状物を意味し、これらの含有量は下記の測定法によって測定する。

#### 【0011】

ここで、下記に記載するように、ファインの融点は示差走査熱量計(DSC)を用いて測定し、DSCの融解ピーク温度を融点と呼ぶ。

そして、この融点を表す融解ピークは、1 つ、またはそれ以上の複数の融解ピークから構成され、本発明では、融解ピークが 1 つの場合には、そのピーク温度を、また融解ピークが複数個の場合には、これらの複数の融解ピークの内、最も高温側の融解ピーク温度を、「ファインの融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度」と称して、実施例等においては「ファインの融点」とする。

また、ここで、成形体の熱機械分析(TMA)によ

polyolefin resin member, polyamide resin member, polyacetal resin member which with removal process such as aforementioned fine are acquired such as fine which removes fine and/or film from polyester which is acquired with aforementioned water treatment step at least member of any one kind, contact process step (f) which contact process is done is included surface area of the aforementioned member ( $\text{cm}^2$ ) with treated amount of aforementioned polyester of per unit time (ton/hr) with that ratio  $A$  satisfies below-mentioned formula it makes feature, intrinsic viscosity content of  $0.60 - 1.20$  deciliter /gram, cyclic trimer content of any of total content of  $0.6$  weight % or less, fine content, film content, or fine content and film content being  $500\text{ ppm}$  or less, At same time with polyester composition where most melting peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of aforementioned fine is  $265^\circ\text{C}$  or less, melt molding doing aforementioned polyester composition, dimensional deformation ratio which measured molded article which it acquires due to thermomechanical analysis (TMA) with  $1.0\% - 5.0\%$ , is manufacturing method of polyester composition where haze is  $15\%$  or less.

treated amount of polyester of  $A = \{\text{surface area of aforementioned member}(\text{cm}^2)\} / \text{per unit time (ton/hr)} = 6 - 5000$

#### 【0010】

Here, fine it calls with JIS-Z8801 and metal screen of dimension  $1.7\text{mm}$  the\* it is it means in addition film calls fine powder of polyester which passes sieve, with JIS-Z8801 and \* is among polyester which remain on sieve, chip of 2 or more melt adhesion does the metal screen of dimension  $5.6\text{mm}$ , Or chip ones which than normal geometry are more largely cut off it means film after removing, measures these content with the below-mentioned measurement method.

#### 【0011】

As here, stated on description below, it measures melting point of the fine making use of differential scanning calorimeter (DSC), calls melting peak temperature of DSC the melting point.

And, melting peak which displays this melting point one, or configuration is done from melting peak of plural above that, with this invention, when the melting peak is one, peak temperature, in addition when melting peak is the plurality, among melting peak of these plural, most "Most peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of fine" with naming melting peak temperature of high temperature side, regarding Working Example etc "melting point of fine" with does.

In addition, here, with thermomechanical analysis (TMA) of

る寸法変化率は、下記の方法によって測定する。

【0012】

この場合において、前記熔融重縮合工程(b)と前記固相重合工程(c)の中間工程または前記固相重合工程(c)と前記水処理工程(d)の中間工程の少なくとも一つの中間工程に、ファイン及び/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(g)を追加することができる。

【0013】

この場合において、前記固相重合工程(c)または前記水処理工程(d)の工程のうち少なくとも一つの工程へ供給されるポリエステル中のファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のいずれかの含有量が500ppm以下であることができる。

【0014】

この場合において、前記ファイン等除去工程(e)を経由して前記接触処理工程(f)へ供給されるポリエステル中に含まれるファインの融解ピーク温度の最も高温側の融解ピーク温度が、265 deg C以下であることができる。

【0015】

この場合において、前記固相重合工程(c)あるいは前記水処理工程(d)のうち少なくともいずれか一つの工程へ供給されるポリエステル中に含まれるファインの融解ピーク温度の最も高温側の融解ピーク温度が、265 deg C以下であることができる。

【0016】

この場合において、前記ポリオレフィン樹脂が、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリメチルペンテン系樹脂、ポリブテン系樹脂からなる群から選ばれた少なくとも一種の樹脂であることができる。

【0017】

この場合において、前記部材が、ポリエステルの気力輸送用の配管、ポリエステルの重力輸送用配管、ポリエステルの移送経路に設置された棒状、板状または網状体からなる群から選ばれた少なくとも一種の部材であることができる。

【0018】

molded article it measures the dimensional deformation ratio, with below-mentioned method.

[0012]

In this case putting, aforementioned melt condensation polymerization step (b) with intermediate process oraforementioned solid phase polymerization step of aforementioned solid phase polymerization step (c) (c) with it can add removal process (g) such as fine which removes fine and/or film to intermediate process of at least one of intermediate process of aforementioned water treatment step (d).

[0013]

In this case putting, aforementioned solid phase polymerization step (c) or is supplied the content of any of total content of fine content, film content, or fine content and the film content of polyester which is 500 ppm or less to step of inside at least one of step of aforementioned water treatment step (d), it is possible.

[0014]

In this case putting, most melting peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of the fine which is included in polyester which to aforementioned contact process step (f) is supplied, is 265 deg C or less via removal process (e) such as aforementioned fine, it is possible.

[0015]

In this case putting, aforementioned solid phase polymerization step (c) or most melting peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of fine which is included in polyester which among aforementioned water treatment step (d) is supplied to step of any one at least, is 265 deg C or less, it is possible.

[0016]

In this case putting, aforementioned polyolefin resin, is resin of the at least one kind which is chosen from group which consists of polyethylene resin, polypropylene resin, poly methylpentene type resin, polybutene resin, it is possible.

[0017]

In this case putting, aforementioned member, is member of the at least one kind which is chosen from group which consists of rod, platelet or net which is installed in transport line of pipe, polyester for gravity transport of pipe, polyester for pneumatic transport of polyester, it is possible.

[0018]

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明のポリエステル組成物の製造方法について詳細に説明する。

本発明に係るポリエステルは、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とを原料として製造される、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステルであって、好ましくはエチレンテレフタレート単位を85モル%以上含む線状ポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上、特に好ましくは95%以上含む線状ポリエステルである。

## 【0019】

前記ポリエステルが共重合体である場合に使用される共重合成分としてのジカルボン酸としては、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニール-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、p-オキシ安息香酸、オキシカプロン酸等のオキシ酸及びその機能的誘導体、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその機能的誘導体などが挙げられる。

## 【0020】

前記ポリエステルが共重合体である場合に使用される共重合成分としてのグリコールとしては、ジエチレングリコール、1,3-トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノール A、ビスフェノール A のアルキレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリアルキレングリコール等の芳香族グリコールなどが挙げられる。

## 【0021】

さらに、前記ポリエステルが共重合体である場合に使用される共重合成分としての多官能化合物としては、酸成分として、トリメリット酸、ピロメリット酸等を挙げることができ、グリコール成分としてグリセリン、ペンタエリスリトールを挙げることができる。

以上の共重合成分の使用量は、ポリエステルが実質的に線状を維持する程度でなければならない。

また、単官能化合物、例えば安息香酸、ナフトエ

## [Embodiment of the Invention]

You explain in detail below, concerning manufacturing method of polyester composition of the this invention .

polyester which relates to this invention terephthalic acid or ester-forming derivative and the ethyleneglycol or is produced ester-forming derivative , as starting material with polyester where themain repeat unit is ethylene terephthalate , with linear polyester which preferably ethylene terephthalate unit 85 mole % or more isincluded, furthermore preferably 90mole % or more , particularly preferably 95% or more it is a linear polyester which is included.

## [0019]

When aforementioned polyester is copolymer , you can list isophthalic acid , 2,6-naphthalenedicarboxylic acid , diphenyl -4,4'-dicarboxylic acid , diphenoxy ethane dicarboxylic acid or other aromatic dicarboxylic acid andits functional derivative , p- hydroxybenzoic acid , hydroxycaproic acid or other oxyacid and its functional derivative , adipic acid , sebacic acid , succinic acid , glutaric acid or other aliphatic dicarboxylic acid and its functional derivative , cyclohexane dicarboxylic acid or other aliphatic dicarboxylic acid and its functional derivative etc as dicarboxylic acid as copolymer component which is used.

## [0020]

When aforementioned polyester is copolymer , you can list alkylene oxide adduct , polyethylene glycol , polybutylene glycol or other polyalkylene glycol or other aromatic glycol etcof diethylene glycol , 1,3- trimethylene glycol , tetramethylene glycol , neopentyl glycol or other aliphatic glycol , cyclohexane dimethanol or other cycloaliphatic glycol , bisphenol A , bisphenol A as glycol as copolymer component which is used.

## [0021]

Furthermore, when aforementioned polyester is copolymer , trimellitic acid , pyromellitic acid etcis listed as polyfunctional compound as copolymer component which is used, as acid component , it ispossible , it can list glycerine , pentaerythritol as glycol component .

amount used of copolymer component above must be extent where polyester substantially maintains linear state .

In addition, it is possible to copolymerize monofunctional

酸等を共重合させてもよい。

【0022】

上記のポリエステルは、従来公知の製造方法によって製造することが出来る。

即ち、PET の場合には、テレフタル酸とエチレングリコール及び必要により他の共重合成分を直接反応させて水を留去しエステル化した後、減圧下に重縮合を行う直接エステル化法、または、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコール及び必要により他の共重合成分を反応させてメチルアルコールを留去しエステル交換させた後、減圧下に重縮合を行うエステル交換法により製造される。

さらに極限粘度を増大させ、アセトアルデヒド含有量等を低下させる為に固相重合を行う。

固相重合前の結晶化促進のため、熔融重合ポリエステルを吸湿させたあと加熱結晶化させたり、また水蒸気を直接ポリエステルチップに吹きつけて加熱結晶化させたりしてもよい。

【0023】

前記熔融重縮合反応は、回分式反応装置で行っても良いし、また連続式反応装置で行っても良い。

これらいずれの方式においても、熔融重縮合反応は 1 段階で行っても良いし、また多段階に分けて行っても良い。

固相重合反応は、熔融重縮合反応と同様、回分式装置や連続式装置で行うことが出来る。

熔融重縮合と固相重合は連続で行っても良いし、分割して行ってもよい。

【0024】

以下にはポリエチレンテレフタレート为例にして連続方式での好ましい製造方法の一例について説明する。

まず、エステル化反応により低重合体を製造する場合について説明する。

テレフタル酸またはそのエステル誘導体 1 モルに対して 1.02~1.5 モル、好ましくは 1.03~1.4 モルのエチレングリコールが含まれたスラリーを調整し、これをエステル化反応工程に連続的に供給する。

compound, for example benzoic acid, naphthoic acid etc.

【0022】

Produces above-mentioned polyester, is possible with manufacturing method of prior public knowledge.

Namely, in case of PET, other copolymer component reacting directly with terephthalic acid, and ethyleneglycol and necessity to remove water and the other copolymer component reacting esterification after doing, with direct esterification, or the dimethyl terephthalate and ethyleneglycol and necessity to do condensation polymerization under vacuum to remove methyl alcohol, after ester exchange, It is produced by transesterification method which does condensation polymerization under vacuum.

Furthermore increasing intrinsic viscosity, acetaldehyde content etc it does solid phase polymerization in order to decrease.

Because of crystallization promotion before solid phase polymerization, absorbed moisture after doing, the melt polymerization polyester, thermal crystallization doing in addition blowing water vapor to polyester chip directly thermal crystallization it is possible to do.

【0023】

It is good doing aforementioned melt condensation polymerization reaction, with batch equipment and, in addition it is good doing with continuous reaction device.

And it is good regarding these whichever system doing melt condensation polymerization reaction with single step and, in addition dividing into multiple steps, it is good doing.

Similarity to melt condensation polymerization reaction, it does solid phase polymerization reaction, with batch equipment or continuous equipment, it is possible.

melt condensation polymerization and solid phase polymerization are good doing with continuation and, dividing, it is possible to do.

【0024】

With polyethylene terephthalate as example you explain below with continuous method is desirable concerning one example of manufacturing method where.

First, when low molecular weight polymer is produced with esterification reaction being attached, you explain.

You adjust slurry where ethyleneglycol of 1.02 - 1.5 mole, preferably 1.03~1.4 mole is included terephthalic acid or vis-a-vis ester derivative 1 mole this supply to continuous in the esterification reaction step.

する。

【0025】

エステル化反応は、少なくとも2個のエステル化反応器を直列に連結した多段式装置を用いてエチレングリコールが還流する条件下で、反応によって生成した水またはアルコールを精留塔で系外に除去しながら実施する。

第1段目のエステル化反応の温度は240~270 deg C、好ましくは245~265 deg C、圧力は0.2~3 kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは0.5~2 kg/cm<sup>2</sup>Gである。

最終段目のエステル化反応の温度は通常250~280 deg C、好ましくは255~275 deg Cであり、圧力は通常0~1.5 kg/cm<sup>2</sup>G、好ましくは0~1.3 kg/cm<sup>2</sup>Gである。

3段階以上で実施する場合には、中間段階のエステル化反応の反応条件は、上記第1段目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件である。

これらのエステル化反応の反応率の上昇は、それぞれの段階で滑らかに分配されることが好ましい。

最終的にはエステル化反応率は90%以上、好ましくは93%以上に達することが望ましい。

これらのエステル化反応により分子量500~5000程度の低次縮合物が得られる。

【0026】

上記エステル化反応は原料としてテレフタル酸を用いる場合は、テレフタル酸の酸としての触媒作用により無触媒でも反応させることができるが重縮合触媒の共存下に実施してもよい。

【0027】

また、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ベンジルジメチルアミンなどの第3級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラ-n-ブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの水酸化第4級アンモニウムおよび炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウムなどの塩基性化合物を少量添加して実施すると、ポリエチレンテレフタレートの主鎖中のジオキシエチレンテレフタレート成分単位の割合を比較的低水準(全ジオール成分に対して5モル%以下)に保持できるので好ましい。

【0028】

【0025】

While ethyleneglycol under condition which reflux is done, with the rectification column removing water or alcohol which is formed with reaction in outside the system, making use of multistage device which connects esterification reactor of at least two to the linear array it executes esterification reaction.

As for temperature of esterification reaction of first step as for 240 - 270 deg C, preferably 245~265 deg C, pressure they are 0.2 - 3 kg/cm<sup>2</sup>G, preferably 0.5~2 kg/cm<sup>2</sup>G.

As for temperature of esterification reaction of last step with usually 250 - 280 deg C preferably 255~275 deg C, as for pressure they are usually 0 - 1.5 kg/cm<sup>2</sup>G, preferably 0~1.3 kg/cm<sup>2</sup>G.

When it executes with 3 steps or more, reaction condition of esterification reaction of intermediate stage is reaction condition of above-mentioned first step and condition between reaction condition of last step.

As for rise of reaction ratio of these esterification reaction, with respective step is distributed in smooth is desirable.

As for finally as for esterification reaction ratio it reaches to 90% or more, preferably 93% or more, it is desirable.

lower condensate of molecular weight 500~5000 extent is acquired by these esterification reaction.

【0026】

When terephthalic acid is used as starting material, it can react above-mentioned esterification reaction even with no catalyst with catalysis as acid of terephthalic acid, but it is possible to execute under coexisting of condensation catalyst.

【0027】

In addition, trace addition doing triethylamine, tri-n-butylamine, benzyl dimethyl amine or other tertiary amine, tetraethyl ammonium hydroxide, hydroxide tetra-n-butyl ammonium, trimethyl benzyl ammonium hydroxide or other quaternary ammonium hydroxide and lithium carbonate, sodium carbonate, potassium carbonate, sodium acetate or other basic compound, when it executes, because you can keep ratio of dioxyethylene terephthalate component unit in main chain of polyethylene terephthalate relatively in low level (Vis-a-vis total diol component 5 mole % or less), it is desirable.

【0028】

次に、エステル交換反応によって低重合体を製造する場合は、テレフタル酸ジメチル 1 モルに対して 1.1~1.6 モル、好ましくは 1.2~1.5 モルのエチレングリコールが含まれた溶液を調整し、これをエステル交換反応工程に連続的に供給する。

[0029]

エステル交換反応は、1~2 個のエステル交換反応器を直列に連結した装置を用いてエチレングリコールが還留する条件下で、反応によって生成したメタノールを精留塔で系外に除去しながら実施する。

第 1 段目のエステル交換反応の温度は 180~250 deg C、好ましくは 200~240 deg C である。

最終段目のエステル交換反応の温度は通常 230~270 deg C、好ましくは 240~265 deg C であり、エステル交換触媒として、Zn,Cd,Mg,Mn,Co,Ca,Ba などの脂肪酸塩、炭酸塩や Pb,Zn,Sb,Ge 酸化物等を用いる。

これらのエステル交換反応により分子量約 200~500 程度の低次縮合物が得られる。

[0030]

前記の出発原料であるジメチルテレフタレート、テレフタル酸またはエチレングリコールとしては、パラキシレンから誘導されるパージンのジメチルテレフタレート、テレフタル酸あるいはエチレンから誘導されるエチレングリコールは勿論のこと、使用済み PET ボトルからメタノール分解やエチレングリコール分解などのケミカルリサイクル法により回収したジメチルテレフタレート、テレフタル酸、ビスヒドロキシエチルテレフタレートあるいはエチレングリコールなどの回収原料も、出発原料の少なくとも一部として利用することが出来る。

前記回収原料の品質は、使用目的に応じた純度、品質に精製されていなければならないことは言うまでもない。

[0031]

次いで得られた低次縮合物は多段階の液相縮重合工程に供給される。

重縮合反応条件は、第 1 段階目の重縮合の反応温度は 250~290 deg C、好ましくは 260~280 deg C であり、圧力は 500~20Torr、好ましくは 200~30Torr で、最終段階の重縮合反応の温度は 265~300 deg C、好ましくは 275~295 deg C であり、圧力は 10~0.1Torr、好ましくは 5~0.5Torr である。

When next, low molecular weight polymer is produced with transesterification, you adjust solution where ethyleneglycol of 1.1 - 1.6 mole, preferably 1.2~1.5mole is included vis-a-vis dimethyl terephthalate 1mole this supply to continuous in transesterification step.

[0029]

While ethyleneglycol under condition which \* stopping is done, with the rectification column removing methanol which is formed with reaction in outside the system, making use of device which connects ester exchange reactor 1 - 2 to linear array it executes transesterification.

temperature of transesterification of first step is 180 - 250 deg C, preferably 200~240 deg C.

temperature of transesterification of last step usually with 230 - 270 deg C, preferably 240~265 deg C, uses Zn, Cd, Mg, Mn, Co, Ca, Ba or other aliphatic acid salt, carbonate and Pb, Zn, Sb, Ge oxide etc as ester exchange catalyst.

lower condensate of molecular weight approximately 200 - 500 extent is acquired by these transesterification.

[0030]

As for ethyleneglycol which is induced from dimethyl terephthalate, terephthalic acid or ethylene of the virgin which is induced from paraxylene as dimethyl terephthalate, terephthalic acid or ethyleneglycol which is a aforementioned starting material, dimethyl terephthalate, terephthalic acid, bis hydroxyethyl terephthalate or ethyleneglycol or other recovery starting material which recovers from of course, after use PET bottle with methanol disassembly and the ethyleneglycol disassembly or other chemical recycling method, It utilizes it is possible at least as portion of starting material.

quality of aforementioned recovery starting material must be refined to the purity, quality which responds to use objective.

[0031]

lower condensate which is acquired next is supplied to liquid phase condensation polymerization step of the multiple steps.

As for condensation polymerization condition, as for reaction temperature of condensation polymerization of first step with 250- 290 deg C, preferably 260~280 deg C, as for pressure with 500 - 20 Torr, preferably 200~30Torr, as for temperature of condensation polymerization of final step with 265 - 300 deg C, preferably 275~295 deg C, as for pressure they are 10 - 0.1 Torr, preferably 5~0.5Torr.

3段階以上で実施する場合には、中間段階の重縮合反応の反応条件は、上記第1段目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件である。

これらの重縮合反応工程の各々において到達される極限粘度の上昇の度合は滑らかに分配されることが好ましい。

[0032]

重縮合反応は、重縮合触媒を用いて行う。

重縮合触媒としては、Ge、Sb、Ti、またはAlの化合物が用いられるが、Ge化合物とTi化合物、Ge化合物とAl化合物、Sb化合物とTi化合物、Sb化合物とGe化合物の混合触媒の使用も好都合である。

これらの化合物は、粉体、水溶液、エチレングリコール溶液、エチレングリコールのスラリー等として反応系に添加される。

[0033]

Ge化合物としては、無定形二酸化ゲルマニウム、結晶性二酸化ゲルマニウム粉末またはエチレングリコールのスラリー、結晶性二酸化ゲルマニウムを水に加熱溶解した溶液またはこれにエチレングリコールを添加加熱処理した溶液等が使用されるが、特に本発明に係るポリエステルを得るには二酸化ゲルマニウムを水に加熱溶解した溶液、またはこれにエチレングリコールを添加加熱した溶液を使用するのが好ましい。

また、これらの他に、塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラ-n-ブトキシド、亜リン酸ゲルマニウム等の化合物が挙げられる。

Ge化合物を使用する場合、その使用量はポリエステル樹脂中のGe残存量として10~150ppm、好ましくは13~100ppm、更に好ましくは15~70ppmである。

[0034]

Ti化合物としては、テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-プロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート等のテトラアルキルチタネートおよびそれらの部分加水分解物、蔞酸チタニル、蔞酸チタニルアンモニウム、蔞酸チタニルナトリウム、蔞酸チタニルカリウム、蔞酸チタニルカルシウム、蔞酸チタニルストロンチウム等の蔞酸チタニル化合物、トリメリット酸チタン、硫酸チタン、塩化チタン等が挙げられる。

When it executes with 3 steps or more, reaction condition of condensation polymerization of intermediate stage is reaction condition of above-mentioned first step and condition between reaction condition of last step.

extent of rise of intrinsic viscosity which arrives in each of these condensation polymerization step is distributed in smooth is desirable.

[0032]

It does condensation polymerization, making use of condensation catalyst.

As condensation catalyst, it can use compound of Ge, Sb, Ti, or Al, but also use of mixed catalyst of Ge compound and Ti compound, Ge compound and Al compound, Sb compound and the Ti compound, Sb compound and Ge compound is conducive.

These compound are added to reaction system as slurry etc of powder, aqueous solution, ethyleneglycol solution, ethyleneglycol.

[0033]

As Ge compound, slurry, crystalline germanium dioxide of irregular germanium dioxide, crystalline germanium dioxide powder or ethyleneglycol solution which the thermal decomposition is done or solution etc which ethyleneglycol addition heat treatment is done is used for water in this, but to obtain polyester which relates to especially this invention, germanium dioxide in water solution, which thermal decomposition is done or it is desirable in this to use solution which it adds heats ethyleneglycol.

In addition, you can list to these other things, germanium chloride, germanium tetraethoxide, germanium tetra-n-butoxide, germanium phosphate or other compound.

When Ge compound is used, amount used 10 - 150 ppm, preferably 13~100ppm, furthermore is the preferably 15~70ppm as Ge residual amount in polyester resin.

[0034]

As Ti compound, you can list tetraethyl titanate, tetraisopropyl titanate, tetra-n-propyl titanate, tetra-n-butyl titanate or other tetraalkyl titanate and those partial hydrolysis product, oxalic acid titanyl, oxalic acid titanyl ammonium, oxalic acid titanyl sodium, oxalic acid titanyl potassium, oxalic acid titanyl calcium, oxalic acid titanyl strontium or other oxalic acid titanyl compound, titanium trimellitate, titanium sulfate, titanium chloride etc.

Ti 化合物は、生成ポリマ-中の Ti 残存量として 0.1~50ppm の範囲になるように添加する。

【0035】

Sb 化合物としては、三酸化アンチモン、酢酸アンチモン、酒石酸アンチモン、酒石酸アンチモンカリ、オキシ塩化アンチモン、アンチモングリコレート、五酸化アンチモン、トリフェニルアンチモン等が挙げられる。

Sb 化合物は、生成ポリマ-中の Sb 残存量として 50~250ppm の範囲になるように添加する。

【0036】

また、Al 化合物としては、蟻酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、修酸アルミニウム等のカルボン酸塩、酸化物、水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、炭酸アルミニウム等の無機酸塩、アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド等のアルミニウムアルコキサイド、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセテート等のアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物およびこれらの部分加水分解物等があげられる。

これらのうち酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、およびアルミニウムアセチルアセトネートが特に好ましい。

Al 化合物は、生成ポリマ-中の Al 残存量として 5~200ppm の範囲になるように添加する。

【0037】

また、本発明のポリエステル製造方法においては、アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を併用してもよい。

アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、これら元素の酢酸塩等のカルボン酸塩、アルコキサイド等があげられ、粉体、水溶液、エチレングリコール溶液等として反応系に添加される。

アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、生成ポリマ-中のこれらの元素の残存量として 1~50ppm の範囲になるように添加する。

前記の触媒化合物は、前記のポリエステル生成反応工程の任意の段階で添加することができる。

【0038】

In order to become range of 0.1 - 50 ppm as Ti residual amount in produced polymer ,it adds Ti compound .

【0035】

As Sb compound , you can list antimony trioxide , antimony acetate , antimony tartrate , potassium antimony tartrate , antimony oxychloride , antimony glycolate , antimony pentoxide , triphenyl antimony etc.

In order to become range of 50 - 250 ppm as Sb residual amount in produced polymer ,it adds Sb compound .

【0036】

In addition, you can list aluminum chelate compound , trimethyl aluminum , triethyl aluminum or other organo-aluminum compound and these partial hydrolysis product etc of formic acid aluminum , aluminum acetate , propanoic acid aluminum , oxalic acid aluminum or other carbonate , oxide , aluminum hydroxide , aluminum chloride , hydroxide aluminum chloride , aluminum carbonate or other inorganic acid salt , aluminum methoxide , aluminum ethoxide or other aluminum alkoxide , aluminum acetylacetonate , aluminum acetyl acetate etc as Al compound .

aluminum acetate , aluminum chloride , aluminum hydroxide , hydroxide aluminum chloride , and aluminum acetylacetonate among these especially are desirable.

In order to become range of 5 - 200 ppm as Al residual amount in produced polymer ,it adds Al compound .

【0037】

In addition, it is possible to jointly use alkali metal compound or alkaline earth metal compound regarding the manufacturing method of polyester of this invention :

As for alkali metal compound or alkaline earth metal compound , acetate or other carbonate , alkoxide etc of these element is listed, is added to reaction system as powder , aqueous solution , ethyleneglycol solution etc.

In order to become range of 1 - 50 ppm in produced polymer remain and others as residual amount of element , it adds alkali metal compound or alkaline earth metal compound .

It can add aforementioned catalyst compound , with step of option of aforementioned polyester producing reaction step .

【0038】



また、安定剤として種々の P 化合物を使用することができる。

本発明で使用する P 化合物としては、リン酸、亜リン酸およびそれらの誘導体、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物等が挙げられる。

具体例としてはリン酸、リン酸トリメチルエステル、リン酸トリエチルエステル、リン酸トリブチルエステル、リン酸トリフェニルエステル、リン酸モノメチルエステル、リン酸ジメチルエステル、リン酸モノブチルエステル、リン酸ジブチルエステル、亜リン酸、亜リン酸トリメチルエステル、亜リン酸トリエチルエステル、亜リン酸トリブチルエステル、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチル、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニル、ジフェニルホスフィンオキサイド、メチルジフェニルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイド等であり、これらは単独で使用するてもよく、また 2 種以上を併用してもよい。

P 化合物は、生成ポリマ-中の P 残存量として 1~1000ppm の範囲になるように前記のポリエステル生成反応工程の任意の段階で添加することができる。

#### [0039]

前記の最終重縮合反応器より得られるポリエステルの極限粘度は 0.30~0.85 デシリットル/グラム、好ましくは 0.35~0.80 デシリットル/グラム、さらに好ましくは 0.40~0.75 デシリットル/グラムの範囲であることが好ましい。

#### [0040]

本発明に係るポリエステル中に共重合されたジエチレングリコール含有量は前記ポリエステルの構成するグリコール成分の 1.0~5.0 モル%、好ましくは 1.3~4.5 モル%、更に好ましくは 1.5~4.0 モル%である。

#### [0041]

前記の最終重縮合反応器より得られた熔融ポリエステルは、ダイスより水中に押出されて水中でカットする方式、あるいは大気中に押出された後、直ちに冷却水で冷却しながらカットする方式

In addition, various Pcompound can be used as stabilizer .

You can list phosphoric acid , phosphorous acid and those derivative , phosphonic acid compound , phosphinic acid compound , phosphine oxide compound , phosphinic acid compound , phosphinous acid compound , phosphine compound etc as Pcompound which is used with this invention .

It is possible to use, these with such as phosphoric acid , trimethyl phosphate ester , triethylphosphate ester , tributyl phosphate ester , phosphoric acid tri phenyl ester , monomethyl phosphate ester , dimethylphosphate ester , monobutyl phosphate ester , dibutyl phosphate ester , phosphorous acid , trimethyl phosphite ester , triethyl phosphite ester , tributyl phosphite ester , dimethyl methylphosphonate , diphenyl methylphosphonate , dimethyl phenylphosphonate , diethyl phenyl phosphonate , diphenyl phenylphosphonate , benzyl phosphonic acid dimethyl , benzyl phosphonic acid diethyl , diphenylphosphine acid , diphenylphosphine acid methyl , diphenylphosphine phenyl oxide , phenyl phosphinic acid , phenyl phosphinic acid methyl , phenyl phosphinic acid phenyl , diphenylphosphine oxide , methyl diphenylphosphine oxide , triphenyl phosphine oxide with alone as the embodiment , in addition to jointly use 2 kinds or more is possible.

In order to become range of 1 - 1000 ppm as Presidual amount in produced polymer ,it can add Pcompound , with step of option of theaforementioned polyester producing reaction step .

#### [0039]

intrinsic viscosity of polyester which is acquired 0.30 - 0.85 deciliter /gram , preferably 0.35~0.80deciliter /gram , furthermore is range of preferably 0.40~0.75deciliter /gram from aforementioned final polycondensation reactor , it is desirable.

#### [0040]

diethylene glycol content which is copolymerized in polyester which relates to the this invention 1.0 - 5.0 mole % , preferably 1.3~4.5mole % , of glycol component which aforementioned polyester the configuration is done furthermore is preferably 1.5~4.0mole % .

#### [0041]

From aforementioned final polycondensation reactor molten polyester which is acquired, from the die extrusion being done in underwater, while in system , or the atmosphere which it cuts off at underwater extrusion after being done, atonce

等によってチップ化される。

【0042】

ここで、熔融重縮合工程(b)とは、低重合体製造工程(a)終了後から、最終熔融重縮合反応器よりダイスを経由して吐出された熔融ポリエステルをチップ化する段階までをいう。

【0043】

ポリエステルのチップの形状は、シリンダ-型、角型、球状または扁平な板状等の何れでもよく、その平均粒径は、通常 1.5~5mm、好ましくは 1.6~4.5mm、さらに好ましくは 1.8~4.0mm の範囲である。

例えば、シリンダ-型の場合は、長さは 1.5~4mm、径は 1.5~4mm 程度であるのが実用的である。

球状粒子の場合は、最大粒子径が平均粒子径の 1.1~2.0 倍、最小粒子径が平均粒子径の 0.7 倍以上であるのが実用的である。

また、チップの重量は 10~30mg/個の範囲が実用的である。

【0044】

また、チップ化工程の冷却水中のナトリウムの含有量、マグネシウムの含有量、珪素の含有量及びカルシウムの含有量をそれぞれ N、M、S、C とした場合、下記の(1)~(4)の少なくとも一つ、さらにはすべてを満足するようにして熔融重縮合ポリエステルのチップ化を行うのが好ましい。

cooling with cooling water is done making into a chip with such as system which it cuts off.

【0042】

Here, melt condensation polymerization step (b) with, from after low molecular weight polymer production step (a) ending, it is to the step which molten polyester which discharges via die from final melt condensation polymerization reaction vessel making into a chip is done.

【0043】

geometry of chip of polyester, cylinder type, is good rectangular type, spherical shape or flat platelet or other whichever, average particle diameter usually 1.5 - 5 mm, preferably 1.6~4.5mm, furthermore is range of preferably 1.8~4.0mm.

In case of for example cylinder type, as for length as for 1.5 - 4 mm, diameters fact that they are 1.5 - 4 mm extent is practical.

In case of spherical particle, maximum particle diameter fact that 1.1 - 2.0 times, minimum particle diameter of the average particle diameter are 0.7 times or more of average particle diameter is practical.

In addition, weight of chip 10 - 30 mg / range is practical.

【0044】

In addition, when content of content, silicon of content, magnesium of the sodium in cooling water of making into a chip step and content of calcium is designated as N, M, S, C respectively, description below (1) - at least one, of (4) furthermore it is desirable to do making into a chip of melt condensation polymerization polyester, to satisfy everything.

N	≦	1. 0 (ppm)	(1)
N	<=	1.0 (ppm)	(1)
M	≦	0. 5 (ppm)	(2)
M	<=	0.5 (ppm)	(2)
S	≦	2. 0 (ppm)	(3)
S	<=	2.0 (ppm)	(3)
C	≦	1. 0 (ppm)	(4)
C	<=	1.0 (ppm)	(4)

[0045]

前記の条件を外れる冷却水を用いた場合には、これらの金属含有化合物がポリエステルチップ表面に付着し、得られた最終のポリエステルの結晶化速度が非常に早く、またその変動が大きくなり好ましくない。

[0046]

このようにして得られた熔融重縮合されたポリエステルは、固相重合工程(c)において固相重合される。

前記のポリエステルの従来公知の方法によって固相重合する。

まず固相重合に供される前記のポリエステルは、不活性ガス下または減圧下、あるいは水蒸気または水蒸気含有不活性ガス雰囲気下において、100~210 deg C の温度で1~5 時間加熱して予備結晶化される。

次いで不活性ガス雰囲気下または減圧下に190~230 deg C の温度で1~30 時間の固相重合を行う。

固相重合後、減圧下または不活性ガス雰囲気下において、約 100 deg C 以下に冷却される。

ここで、固相重合工程(c)とは、ポリエステルの予備結晶化から固相重合後のチップの冷却を経て水処理工程の直前までの工程をいう。

[0047]

このようにして得られたポリエステルの極限粘度は 0.60~1.20 デシリットル/グラム、好ましくは 0.65~1.10 デシリットル/グラム、さらに好ましくは 0.70~0.90 デシリットル/グラムの範囲である。

極限粘度が 0.60 デシリットル/グラム未満では、得られた成形体等の機械的特性が悪い。

また、1.20 デシリットル/グラムを越える場合は、成型機等による熔融時に樹脂温度が高くなって熱分解が激しくなり、保香性に影響を及ぼす遊離の低分子量化合物が増加したり、成形体が黄色に着色する等の問題が起こる。

[0048]

また、このポリエステルのアセトアルデヒド含有量は 10ppm 以下、好ましくは 8ppm 以下、更に好ましくは 5ppm 以下、ホルムアルデヒド含有量は 7ppm 以下、好ましくは 6ppm 以下、更に好ま

[0045]

When aforementioned condition cooling water which comes off is used, these metal-containing compound deposit in polyester chip surface, crystallization rate of polyester of final which is acquired becomes quick, in addition fluctuation large very and is not desirable.

[0046]

melt condensation polymerization which it acquires in this way polyester which is done the solid phase polymerization is done in solid phase polymerization step (c).

Aforementioned polyester solid phase polymerization is done with method of the prior public knowledge.

First aforementioned polyester which is offered to solid phase polymerization is done 1- 5 hours heating with temperature of 100 - 210 deg C in under under the inert gas or under, or water vapor or water vapor-containing inert gas atmosphere vacuum, preparatory crystallization.

Next under inert gas atmosphere or under vacuum solid phase polymerization of 1 - 30 hour is done with temperature of 190 - 230 deg C.

In after solid phase polymerization, under vacuum or under inert gas atmosphere, it is cooled below approximately 100 deg C.

Here, solid phase polymerization step (c) with, passing by cooling chip after solid phase polymerization from preparatory crystallization of polyester, it is step to immediately before the water treatment step.

[0047]

intrinsic viscosity of polyester which it acquires in this way 0.60 - 1.20 deciliter /gram, preferably 0.65~1.10 deciliter /gram, furthermore is range of preferably 0.70~0.90 deciliter /gram.

intrinsic viscosity under 0.60 deciliter /gram, molded article or other mechanical property which is acquired is bad.

In addition, when it exceeds 1.20 deciliter /gram, resin temperature becoming high when melting, with such as molding machine thermal decomposition becomes extreme, free low molecular weight compound which exerts influence on fragrance retention increases, or other problem which molded article colors to yellow happens.

[0048]

In addition, as for acetaldehyde content of this polyester 10 ppm or less, preferably 8ppm or less, furthermore as for preferably 5ppm or less, formaldehyde content 7 ppm or less, preferably 6ppm or less, furthermore it is a preferably

しくは 4ppm 以下であることが望ましい。

【0049】

また、このポリエステル環状 3 量体の含有量は 0.60 重量%以下、好ましくは 0.50 重量%以下、さらに好ましくは 0.40 重量%以下であることが望ましい。

【0050】

次いで、固相重合工程(c)によって得られたポリエステルは、水処理工程(d)において重縮合触媒を失活処理される。

ポリエステルの水処理方法としては、熔融重縮合後や固相重合後にポリエステルチップを水や水蒸気または水蒸気含有気体と接触処理する方法が挙げられる。

【0051】

前記のポリエステルチップを水や水蒸気または水蒸気含有気体と接触処理する方法を次に述べる。

水との接触処理方法としては、水中に浸ける方法やシャワーでチップ上に水をかける方法等が挙げられる。

処理時間としては 5 分~2 日間、好ましくは 10 分~1 日間、さらに好ましくは 30 分~10 時間で、水の温度としては 20~180 deg C、好ましくは 40~150 deg C、さらに好ましくは 50~120 deg C である。

【0052】

以下に水処理を工業的に行う方法を例示するが、これに限定するものではない。

また処理方法は連続方式、バッチ方式のいずれであっても差し支えないが、工業的に行うためには連続方式の方が好ましい。

【0053】

ポリエステルのチップをバッチ方式で水処理する場合は、サイロタイプの処理槽が挙げられる。

すなわちバッチ方式でポリエステルのチップをサイロへ受け入れ水処理を行う。

ポリエステルのチップを連続方式で水処理する場合は、塔型の処理槽に継続的又は間欠的にポリエステルのチップを上部より受け入れ、水処理させることができる。

この概念図を図 1 に示す。

4ppm or less, it is desirable.

【0049】

In addition, content of cyclic trimer of this polyester 0.60 weight % or less, preferably 0.50weight % or less, furthermore is preferably 0.40weight % or less, it is desirable.

【0050】

polyester which next, is acquired with solid phase polymerization step (c) inactivating treatment is done condensation catalyst in water treatment step (d).

As water treatment method of polyester, water and water vapor or water vapor contentvapor and method which contact process is done can list polyester chip after melt condensation polymerization and after solid phase polymerization.

【0051】

Aforementioned polyester chip water and water vapor or water vapor contentvapor and method which contact process is done is expressed next.

As contact process method of water, dampen \* \* you can list to underwater method and method etc which pours water on on chip with shower.

As process time 5 min ~2day, preferably 10 min ~1 day, furthermore with preferably 30 min ~10 hours, 20 - 180 deg C, preferably 40~150 deg C, furthermore it is a preferably 50~120 deg C as temperature of water.

【0052】

method which below does water treatment in industrially is illustrated, but it is not something which is limited in this.

In addition processing method does not become inconvenient with whichever of continuous method, batch system. In order to do in industrially, continuous method is more desirable.

【0053】

When water treatment it does chip of polyester with batch system, you can list treatment tank of silo type.

Namely chip of polyester is accepted to silo with batch system and water treatment is done.

When water treatment it does chip of polyester with continuous method, it accepts chip of continual or intermittently polyester to treatment tank of column type from upper part, water treatment is possible.

This conceptual diagram is shown in Figure 1.

[0054]

水処理方法が連続方式の場合であってもバッチ方式の場合であっても、系外から導入する水の中に存在する粒径が  $1\sim 25\mu\text{m}$  の粒子の個数を X、ナトリウムの含有量を N、マグネシウムの含有量を M、カルシウムの含有量 C を、珪素の含有量を S とした場合、下記(5)~(9)の少なくとも一つ、さらにはすべてを満足させて水処理を行うのが望ましい。

[0054]

With when water treatment method is continuous method and with when it is a batch system, when the particle diameter which exists in water which is introduced from outside the system the number of particle of  $1\sim 25\mu\text{m}$  content of X, sodium content of N, magnesium content C of M, calcium content of silicon is designated as S, Description below (5) - at least one, of (9) furthermore satisfying everything, it is desirable to do water treatment.

1	$\leq$	X	$\leq$	50000	(個/10m			(5)
1	$\leq$	X	$\leq$	50000	/ 10 m			(5)
0.001	$\leq$	N	$\leq$	1.0	(ppm)			(6)
0.001	$\leq$	N	$\leq$	1.0	(ppm)			(6)
0.001	$\leq$	M	$\leq$	0.5	(ppm)			(7)
0.001	$\leq$	M	$\leq$	0.5	(ppm)			(7)
0.001	$\leq$	C	$\leq$	0.5	(ppm)			(8)
0.001	$\leq$	C	$\leq$	0.5	(ppm)			(8)
0.01	$\leq$	S	$\leq$	2.0	(ppm)			(9)
0.01	$\leq$	S	$\leq$	2.0	(ppm)			(9)

[0055]

水処理槽に導入する水中の粒子個数、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、珪素の含有量のいずれかを上記範囲に設定することにより、スケールと呼ばれる酸化物や水酸化物等の金属含有物質が処理水中に浮遊、沈殿、さらには処理槽壁や配管壁に付着したりし、これがポリエステルチップに付着、浸透して、成形時での結晶化が促進され、透明性の悪いボトルになることを防ぐことができる。

[0056]

以下に水処理に用いる、粒径  $1\sim 25\mu\text{m}$  の粒子を  $1\sim 50000$  個/10ml 含む水を得る方法を例示する。

水中の粒子数を 50000 個/10ml 以下にする方法としては、工業用水等の自然水を処理槽に供給するまでの工程の少なくとも 1ヶ所以上に粒子を除去する装置を設置する。

[0055]

oxide and hydroxide or other metal-containing substance which are called scale by setting the any of content of underwater particle number, sodium, magnesium, calcium, silicon which is introduced into water treatment tank to above-mentioned range, in treated water floating and precipitating, furthermore deposit in treatment tank wall and pipe wall, this in polyester chip deposits and permeates, crystallization when forming is promoted, It becomes bottle where transparency is bad it prevents, it is possible.

[0056]

It uses for water treatment below, particle of particle diameter  $1\sim 25\mu\text{m}$  1 - 50000/ 10 ml method which obtains water which is included is illustrated.

Until industrial water or other natural water is supplied to treatment tank as method which designates underwater number of particles as 50000 / 10 ml or less, device which removes particle at least 1 places or more of step is installed.

好ましくは自然界の水の採取口から、前記した処理槽、処理槽から排水した水を再度処理槽に戻す配管、ファイン除去装置等、水処理に必要な付帯設備を含めた処理装置に至るまでの間に粒子を除去する装置を設置し、処理装置に供給する水中の、粒径  $1\sim 25\mu\text{m}$  の粒子の含有量を  $1\sim 50000$  個/10ml にすることが好ましい。

粒子を除去する装置としてはフィルタ-濾過装置、膜濾過装置、沈殿槽、遠心分離器、泡沫同伴処理機等が挙げられる。

例えばフィルタ-濾過装置であれば、方式としてベルトフィルタ-方式、バグフィルタ-方式、カートリッジフィルタ-方式、スクリーンフィルタ-方式、遠心濾過方式等の濾過装置が挙げられる。

中でも連続的に行うにはベルトフィルタ-方式、遠心濾過方式、バグフィルタ-方式、スクリーンフィルタ-方式の濾過装置が適している。

またベルトフィルタ-方式の濾過装置であれば濾材としては、紙、金属、布等が挙げられる。

また粒子の除去と処理水の流れを効率良く行なうため、フィルタ-の目のサイズは  $5\sim 100\mu\text{m}$ 、好ましくは  $10\sim 70\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは  $15\sim 40\mu\text{m}$  がよい。

#### 【0057】

また系外からの水中のナトリウムやマグネシウム、カルシウム、珪素を前記の範囲に低減させるために、処理槽に工業用水が送られるまでの工程で少なくとも1ヶ所以上にナトリウムやマグネシウム、カルシウム、珪素を除去する装置を設置する。

また、粒子状になった二酸化珪素やアルミノ珪酸塩等の粘土鉱物を除去するためにはフィルタ-を設置する。

ナトリウムやマグネシウム、カルシウム、珪素を除去する装置としては、イオン交換装置、限外濾過装置などが挙げられる。

#### 【0058】

水処理の方法が連続的、又はバッチ的のいずれの場合であっても、処理槽から排出した処理水のすべて、あるいは殆どを工業排水としてしまうと、新しい水が多量に入用であるばかりでなく、排水量増大による環境への影響が懸念される。

From recovery mouth of water of preferably natural world, before from the treatment tank, treatment tank which was inscribed, until treatment apparatus which such as pipe, fine removal apparatus which for second time resets water which wastewater is done to treatment tank includes attached facility which is necessary for water treatment the device which removes particle between is installed, particle content of theunderwater, particle diameter  $1\sim 25\mu\text{m}$  which is supplied to treatment apparatus isdesignated as  $1 - 50000 / 10\text{ml}$ , it is desirable.

You can list filtration device, membrane filtration device, precipitation tank, centrifuge, foam associated processor etc as device which removes particle.

If it is a for example filtration device, you can list belt filter system, bag filter system, cartridge filter system, screen filter system, centrifugal filtration system or other filtration apparatus as system.

Even among them to do in continuous, filtration apparatus of belt filter system, centrifugal filtration system, bag filter system, screen filter system issuitable.

In addition if it is a filtration apparatus of belt filter system, you can list paper, metal, fabric etcas filter material.

In addition in order to flow removal of particle and treated water efficiently, size of eye of filter  $5 - 100\mu\text{m}$ , preferably  $10\sim 70\mu\text{m}$ , furthermore preferably  $15\sim 40\mu\text{m}$  is good.

#### 【0057】

In addition until underwater sodium from outside the system and in order todecrease magnesium, calcium, silicon in aforementioned range, industrial water is sentto treatment tank, device which with step at least removes the sodium and magnesium, calcium, silicon 1 places or more is installed.

In addition, in order to remove silicon dioxide and aluminosilicate or other clay mineral which havebecome particle, filter is installed.

You can list ion-exchanger tower, ultrafiltration device etc as device which removes sodium and magnesium, calcium, silicon.

#### 【0058】

method of water treatment with whichever of continuous, or batchwise, when treated water which is discharged from treatment tank entirely, or majorityis designated as industry wastewater, new water in large amount not only it isnecessary, influence to environment feels concern with waste water increase.

即ち、処理槽から排出した少なくとも一部の処理水を、水処理槽へ戻して再利用することにより、必要な水量を低減し、また排水量増大による環境への影響を低減することが出来、さらには水処理槽へ返される排水がある程度温度を保持していれば、処理水の加熱量も小さく出来るため、処理層から排出された処理水は水処理層へ戻して再利用されることが好ましい。

また、水を再利用させることで処理層中の処理水の流量を上げることができ、結果としてポリエステルチップに付着したファインを洗い流すことができるため、ファイン除去効果も生まれる。

ここで、水処理槽から排出された後、再び処理槽に戻して再利用される処理水としては、水処理槽のオーバーフロー口から排出された水と処理槽よりポリエステルチップと共に排出され、次いで前記チップから分離された処理水がある。

#### 【0059】

しかし、水処理において処理槽から排出される処理水には、処理槽にポリエステルチップを受け入れる段階で既にポリエステルチップに付着しているファインや、水処理時にポリエステルチップ同士あるいは処理槽壁との摩擦で発生するポリエステルのファインが含まれている。

また新しい処理水中にも無機物質由来の微粒子や腐敗植物、動物に起因する有機微粒子等が含まれている。

#### 【0060】

したがって、処理槽から排出した処理水を再度処理槽へ戻して再利用すると、処理槽内の処理水に含まれるファイン量や微粒子量は次第に増加し、処理水中に含まれているファインや微粒子が処理槽壁や配管壁に付着して、配管を詰まらせる場合があった。

#### 【0061】

また処理水中に含まれているファインや微粒子がポリエステルチップに付着し、この後、水分を乾燥除去する段階でポリエステルチップにファインや微粒子が付着あるいは浸透するため、ポリエステルのファインや微粒子の含有量が非常に多くなり、このようにして得られたポリエステルは結晶性が促進されて、得られたボトルの透明性は悪くなり、またボトル口栓部結晶化時の結晶化度が過大となって口栓部の寸法が規格に入

Namely, resetting treated water of part which is discharged from the treatment tank, to water treatment tank at least, it decreases necessary water amount by reusing, in addition decreases influence to environment with the waste water increase it to be possible, if furthermore is returned wastewater which has kept certain extent temperature to water treatment tank, because it can make also amount of heating of treated water small, As for treated water which is discharged from treated layer resetting to water treatment layer, it is reused it is desirable.

In addition, flow of treated water in treated layer is increased by the fact that water is reused because it is possible, and washes away fine which deposits in polyester chip as result is possible, also fine removal effect is born.

Again, here, after being discharged from water treatment tank, resetting to treatment tank there is a treated water which with polyester chip is discharged from the water, and treatment tank which are discharged from overflow opening of water treatment tank as treated water which is reused, is separated next from the aforementioned chip.

#### 【0059】

But, polyester chip or fine of polyester which occurs in friction with treatment tank wall is included in treated water which is discharged from the treatment tank in water treatment, at time of fine and water treatment which with step which accepts polyester chip to treatment tank have already deposited in polyester chip.

In addition fine particle of inorganic substance derivation and organic fine particle etc which originates in spoilage plant, animal are included even in new treated water.

#### 【0060】

Therefore, resetting treated water which is discharged from treatment tank to treatment tank for second time, when it reuses, fine quantity and fine particle amount which are included in treated water inside treatment tank increase gradually, fine and fine particle which are included in treated water depositing in treatment tank wall and pipe wall, plug pipe, \* it was when.

#### 【0061】

In addition fine and fine particle which are included in treated water deposit in polyester chip, because after this, with step which it dries removes moisture in polyester chip fine and fine particle depositor permeate, or, as for polyester where fine of polyester and the content of fine particle become very many, acquire in this way crystalline being promoted, As for transparency of bottle which it acquires badly or, in addition degree of crystallization at time of bottle mouth part crystallization becoming excessive, dimension of mouth part

らなくなり、そのため口栓部のキャッピング不良、内容物の漏れが生じる場合があった。

【0062】

したがって、本発明において、水処理槽から排出された後、少なくともその一部を再度処理槽へ戻して再利用される処理水中に存在する粒径が  $1\sim 40\mu\text{m}$  の粒子を 100000 個/10ml 以下、好ましくは 80000 個/10ml 以下、さらに好ましくは 50000 個/10ml 以下に維持するのが望ましい。

ここでは、このようにして処理槽に戻して再利用される処理水をリサイクル水と称する。

【0063】

以下に前記リサイクル水中の粒径が  $1\sim 40\mu\text{m}$  の粒子数を 100000 個/10ml 以下にする方法を例示するが、本発明はこの限りではない。

前記リサイクル水中の粒径が  $1\sim 40\mu\text{m}$  の粒子数を 100000 個/10ml 以下にする方法としては、処理槽から排出した処理水が再び処理槽に返されるまでの工程で少なくとも 1 ヶ所以上にファインと微粒子を除去する装置を設置する。

ファインと微粒子を除去する装置としてはフィルタ-濾過装置、膜濾過装置、沈殿槽、遠心分離器、泡沫同伴処理機等が挙げられる。

例えばフィルタ-濾過装置であれば、方式として自動自己洗浄方式、ベルトフィルタ-方式、バグフィルタ-方式、カートリッジフィルタ-方式、遠心濾過方式等の濾過装置が挙げられる。

中でも連続的に行うにはベルトフィルタ-方式、遠心濾過方式、バグフィルタ-方式の濾過装置が適している。

またベルトフィルタ-方式の濾過装置であれば濾材としては、紙、金属、布等が挙げられる。

またファインの除去と処理水の流れを効率良く行なうため、フィルタ-の目のサイズは  $5\sim 100\mu\text{m}$ 、好ましくは  $5\sim 70\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは  $5\sim 40\mu\text{m}$  がよい。

【0064】

また、系外から導入する水は、水処理槽からチップと共に排出され、次いで濾過等の処理を行ったあとと再利用される処理水と一緒にして処理槽へ供給することも可能である。

entering standard or, because of that there were times when a leak of capping deficiency, contents of mouth part occurs.

【0062】

Therefore, regarding to this invention, after being discharged from the water treatment tank, resetting part of that to treatment tank at least, for thesecond time particle diameter which exists in treated water which is reused the particle of  $1\sim 40\mu\text{m}$  100000 / 10 ml or less , preferably 80000 / 10 ml or less , furthermore the preferably 50000 / maintaining in 10 ml or less is desirable.

Here, resetting to treatment tank this way, it names treated water which is reused recycled water .

【0063】

method where below particle diameter in aforementioned recycled water designates number of particles of  $1\sim 40\mu\text{m}$  as 100000 / 10 ml or less is illustrated, but this invention is not this limit.

Until treated water which is discharged from treatment tank as method where particle diameter in aforementioned recycled water designates number of particles of  $1\sim 40\mu\text{m}$  as 100000 / 10 ml or less , is returned to treatment tank again, the device which with step at least removes fine and fine particle 1 places or more is installed.

filtration device , membrane filtration device , precipitation tank , centrifuge , foam associated processor etc it is listed fine and as device which removes fine particle .

If it is a for example filtration device , you can list automatic self cleaning system , belt filter system , bag filter system , cartridge filter system , centrifugal filtration system or other filtration apparatus as system .

Even among them to do in continuous , filtration apparatus of belt filter system , centrifugal filtration system , bag filter system issuitable.

In addition if it is a filtration apparatus of belt filter system , you can list paper , metal , fabric etc as filter material .

In addition in order to flow removal of fine and treated water efficiently, size of eye of filter  $5\sim 100\mu\text{m}$  , preferably  $5\sim 70\mu\text{m}$  , furthermore preferably  $5\sim 40\mu\text{m}$  is good.

【0064】

In addition, after water which is introduced from outside the system with chip was discharged from water treatment tank, next doing filtration or other treatment also it is possible treated water which is reused and to simultaneous to supply to treatment tank .



【0065】

またポリエステルチップと水蒸気または水蒸気含有ガスとを接触させて処理する場合は、50~150 deg C、好ましくは50~110 deg Cの温度の水蒸気または水蒸気含有ガスあるいは水蒸気含有空気を好ましくは粒状ポリエチレンテレフタレート 1kg 当り、水蒸気として 0.5g 以上の量で供給させるか、または存在させて粒状ポリエチレンテレフタレートと水蒸気とを接触させる。

【0066】

この、ポリエステルのチップと水蒸気との接触は、通常10分間~2日間、好ましくは20分間~10時間行われる。

【0067】

以下に粒状ポリエチレンテレフタレートと水蒸気または水蒸気含有ガスとの接触処理を工業的に行う方法を例示するが、これに限定されるものではない。

また処理方法は連続方式、バッチ方式のいずれであっても差し支えない。

【0068】

ポリエステルのチップをバッチ方式で水蒸気と接触処理をする場合は、サイロタイプの処理装置が挙げられる。

すなわちポリエステルのチップをサイロへ受け入れ、バッチ方式で、水蒸気または水蒸気含有ガスを供給し接触処理を行なう。

【0069】

ポリエステルのチップを連続的に水蒸気と接触処理する場合は塔型の処理装置に連続で粒状ポリエチレンテレフタレートを上部より受け入れ、並流あるいは向流で水蒸気を連続供給し水蒸気と接触処理させることができる。

【0070】

上記の如く、水又は水蒸気で処理した粒状ポリエチレンテレフタレートを、例えば振動篩機、シモンカッターなどの水切り装置で水切りし、必要に応じて次の乾燥工程へ移送する。

【0071】

水又は水蒸気と接触処理したポリエステルのチップの乾燥には、通常用いられるポリエステルの乾燥処理を用いることができる。

[0065]

In addition when chip and water vapor or steam-containing gas of polyester contacting, it treats, it supplies at quantity of 0.5 g or more with water vapor or steam-containing gas or water vapor content air of temperature of 50 - 150 deg C, preferably 50~110 deg C as preferably particulate polyethylene terephthalate per kg, water vapor, or exists and particulate polyethylene terephthalate and water vapor contacts.

[0066]

Contact with chip and water vapor of this, polyester is done usually 10 min ~2day, preferably 20 min ~10 hours.

[0067]

particulate polyethylene terephthalate and method which does contact process of water vapor or steam-containing gas in industrially is illustrated below, but it is not something which is limited in this.

In addition processing method does not become inconvenient with whichever of continuous method, batch system.

[0068]

When water vapor and contact process are done with batch system, treatment apparatus of the silo type can list chip of polyester.

Namely chip of polyester is accepted to silo, with the batch system, water vapor or steam-containing gas is supplied and contact process is done.

[0069]

When water vapor and contact process it does chip of polyester in the continuous, with continuation it accepts particulate polyethylene terephthalate to treatment apparatus of the column type from upper part, continuous feed does water vapor with laminar flow and or countercurrent water vapor and contact process is possible.

[0070]

As though it is a description above, dewatering it does particulate polyethylene terephthalate which was treated with water or water vapor, with for example vibrating sieve, Simon cutter or other water cutting apparatus, transports to according to need following drying process.

[0071]

Water or water vapor and in drying chip of polyester which the contact process is done, drying of polyester which usually, is used can be used.

連続的に乾燥する方法としては、上部よりポリエステルチップを供給し、下部より乾燥ガスを通気するホッパ型の通気乾燥機が通常使用される。

また、回転ディスクや外部ジャケットに加熱媒体等を供給する回転ディスク型連続乾燥機によっても乾燥することができる。

[0072]

バッチ方式で乾燥する場合は、ダブルコン型回転乾燥機を用いて減圧下で乾燥したり、また大気圧下で乾燥ガスを通気しながら乾燥してもよい。

[0073]

乾燥ガスとしては大気空気でも差し支えないが、ポリエステルの加水分解や熱酸化分解による分子量低下を防止する点からは乾燥窒素、除湿空気が好ましい。

ここで、水処理工程(d)とは、水との接触処理を行う処理装置から乾燥後のチップ冷却までの工程をいう。

[0074]

前記の水処理工程(d)を経たポリエステルチップは水との接触処理前のチップよりも脆くなっており、例えば、ポリエステルチップ表面に大きな衝撃力がかかるロータリーフィーダ等の回転式フィーダや空気を利用した強制的な低密度輸送方式を利用して、ポリオレフィン樹脂製部材、ポリアミド樹脂製部材、ポリアセタール樹脂製部材のうち少なくともいずれか一種の部材に接触処理させる接触処理工程(f)へ輸送配管中を輸送したりすると、ファインやフィルム状物が非常に大量に発生し、その含有量は、時にはポリエステルチップに対して約100ppm~数重量%になる場合がある。

特に、水との接触処理時間が長くなったり、また水処理温度が高くなる程、ファイン等の発生量が多くなる。

[0075]

しかも、このようなファイン等はポリエステルチップに均一な状態で混合して存在しているのではなくて、偏在している。

したがって、このようなポリエステルを下記のように前記樹脂からなる部材と接触処理を行って得たポリエステル組成物からの成形体の加熱時の結晶化速度は早くなるが、ファイン等の含有量が大きく変動したり、またポリエステル表面への前記樹脂の付着量が大きく変動するため

chip of polyester is supplied from upper part as method which is dried in continuous, gas permeation is done gas permeation dryer of hopper type which is usually used dry gas from bottom.

In addition, it can dry even with rotating disk type continuous dryer which supplies rotating disk and heated medium etc to outside jacket.

[0072]

Drying case it dries with batch system, while under vacuum making use of double cone rotating dryer, in addition gas permeation doing dry gas under atmospheric pressure it is possible to dry.

[0073]

It does not become inconvenient even with atmospheric air as dry gas. dry nitrogen, dry air is desirable from point which prevents molecular weight decrease with hydrolysis and thermooxidative decomposition of polyester.

Here, water treatment step (d) with, it is step to chip cooling after drying from treatment apparatus which does contact process of water.

[0074]

When polyester chip which passes aforementioned water treatment step (d) has become brittle in comparison with chip before contact process of water, making use of forcible low density transport system which utilizes rotary feeder or other rotary type feeder and air where impact force which is large to for example polyester chip surface catches, transports in transport pipe to contact process step (f) which among polyolefin resin member, polyamide resin member, polyacetal resin member contact process is done at least in member of any one kind, fine and film occur very in large scale, content vis-a-vis polyester chip it becomes approximately 100 ppm ~ several weight % are times when time.

Especially, contact process time of water becomes long, extent and fine or other generated amount where in addition water treatment temperature becomes high become many.

[0075]

Furthermore, mixing this kind of fine etc to polyester chip with the uniform state, not being to exist, maldistribution it has done.

Therefore, this kind of polyester as description below doing member and contact process which consist of aforementioned resin, crystallization rate when heating molded article from polyester composition which it acquires becomes quick, but because fine or other content fluctuates largely, in addition deposited amount of the aforementioned resin to polyester

か、成形体の結晶化速度の変動や透明性の変動が非常に大きくなり問題となる。

【0076】

したがって、水処理工程(d)で処理されたポリエステルは、ファインおよび/またはフィルム状物を分離除去するためにファイン等除去工程(e)へ輸送され、前記部材と接触処理する前に、これらを出るだけ多量に除去することが重要である。

【0077】

そして、前記部材と接触処理する前に設置したファイン等除去工程(e)によってファインおよび/またはフィルム状物を除去した後のポリエステルのファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のいずれかの含有量を500ppm以下、好ましくは300ppm以下、より好ましくは100ppm以下、さらに好ましくは50ppm以下に低下させることが必要である。

【0078】

ファイン等の除去方法としては、次のような方法が挙げられる。

すなわち、下記のポリオレフィン樹脂またはポリアミド樹脂からなる部材と接触処理する工程の直前に設置した振動篩工程、または振動篩工程及び空気流による気流分級工程、等で処理する方法が挙げられる。

【0079】

また、ファイン等をできるだけ発生させないようにするために、水処理されたポリエステルの輸送にプラグ輸送方式やバケット式コンベヤ輸送方式を採用し、また乾燥装置や貯槽からのチップの抽出はスクリュ-フィ-ダ-を使用するなどして、チップと工程の機器や輸送配管等との衝撃を出るだけ抑えることができる装置を使用する。

【0080】

次いで、前記ファイン等除去工程(e)で処理されたポリエステルのポリオレフィン樹脂製部材、ポリアミド樹脂製部材、ポリアセタール樹脂製部材のうち少なくともいずれか一種の部材と接触処理させる接触処理工程(f)において、前記部材の表面積( $\text{cm}^2$ )と単位時間当たりの前記ポリエステルの処理量(トン/時)の比Aが、下記の式を満足するようにして接触処理する。

surface fluctuates largely?, Fluctuation of crystallization rate of molded article and fluctuation of transparency become very large and become problem .

【0076】

Therefore, polyester which was treated with water treatment step (d ) istransported to removal process (e ) such as fine in order separation and removal to do the fine and/or film , aforementioned member and contact process before doing, these areremoved are important as much as possible in large amount .

【0077】

And, after with removal process (e ), content of any of total content of the fine content , film content , or fine content and film content of polyester such as aforementioned member and contact process before doing, fine which is installedremoving fine and/or film 500 ppm or less , preferably 300ppm or less , more preferably 100ppm or less , furthermore it decreases to preferably 50ppm or less itis necessary .

【0078】

As fine or other removal method , you can list next kind of method .

member and contact process which consist of namely, below-mentioned polyolefin resin or polyamide resin you can list method which is treated with the shaking sieve step. or shaking sieve step and with air stream stream classification step. etc which immediatelybefore step which is done are installed.

【0079】

In addition, in order to try to generate fine etc as little aspossible, plug transport system and bucket type conveyor transport system are adopted for transportof polyester which water treatment is done, in addition as for extractof chip from drying equipment and storage tank screw feeder is used such asdoing, device which holds down of chip and impact of equipment and transport pipe etc of step as much as possible and is possible is used.

【0080】

surface area of aforementioned member ( $\text{cm}^{>2</sup>}$  ) with ratio A of the treated amount (ton/hr ) of aforementioned polyester of per unit time , contact process does to satisfy below-mentioned formula next, in polyester which with the removal process (e ) among polyolefin resin member , polyamide resin member , polyacetal resin member at least member and contact process step (f ) whichsuch as aforementioned fine contact process of any one kind is done

wastreated.

$$\begin{aligned}
 A &= \text{〔前記部材の表面積 (cm}^2\text{)} \text{]} \\
 &\quad \text{／単位時間当たりのポリエステル処理量 (トン／時)} \text{]} \\
 &= 6 \sim 5000
 \end{aligned}$$

## 【0081】

前記部材の表面積(cm<sup>2</sup>)と単位時間当たりの前記ポリエステルの処理量(トン/時)の比 A は、好ましくは 8~4000、さらに好ましくは 10~3000 である。

前記部材の表面積(cm<sup>2</sup>)と単位時間当たりの前記ポリエステルの処理量(トン/時)の比 A が 6 未満の場合は、ポリエステルへの前記のポリオレフィン樹脂やポリアミド樹脂などの配合量が少なくなり、このため得られた成形体の結晶化速度が不十分、かつその変動が大きくなる。

そして中空成形体の口栓部の結晶化が不十分となり、このため口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらないためキャッピング不良現象が発生する。

また前記部材の表面積(cm<sup>2</sup>)と単位時間当たりの前記ポリエステルの処理量(トン/時)の比 A が 5000 を超える場合は、ポリエステルへの前記のポリオレフィン樹脂やポリアミド樹脂などの配合量が過大となり、かつ配合量の変動が非常に大きくなる。

このため得られた成形体の結晶化速度が早くなり、かつその変動が非常に大きくなる。

そして中空成形体の口栓部の結晶化が過大となり、このため口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらないため口栓部のキャッピング不良となり内容物の漏れが生じたり、また中空成形用予備成形体が白化し、このため正常な延伸が不可能となる。

## 【0082】

また、ポリエステルの前記部材に接触処理させる方法としては、前記部材が存在する空間内で、ポリエステルの前記部材に衝突接触させることが好ましく、具体的には、例えば、ポリエステルの水処理後の製造工程、また、ポリエステルの製品としての輸送段階等での輸送用容器への充填工程あるいは同容器からの排出工程、また、ポリエステルの成形段階での成形機投入工程、等における気力輸送用配管、重力

## 【0081】

surface area of aforementioned member (cm<sup><sup>2</sup></sup>) with ratio A of the treated amount (ton/hr) of aforementioned polyester of per unit time preferably 8~4000, furthermore is preferably 10~3000.

When surface area of aforementioned member (cm<sup><sup>2</sup></sup>) with ratio A of treated amount (ton/hr) of aforementioned polyester of per unit time is under 6, the aforementioned polyolefin resin and polyamide resin or other compounded amount to polyester decrease, because of this crystallization rate of molded article which is acquired unsatisfactory, and the fluctuation becomes large.

And crystallization of mouth part of hollow molded article becomes unsatisfactory, because of this because shrinkage of mouth part is not settled inside specification value range, capping defect occurs.

In addition when surface area of aforementioned member (cm<sup><sup>2</sup></sup>) with the ratio A of treated amount (ton/hr) of aforementioned polyester of per unit time exceeds 5000, aforementioned polyolefin resin and polyamide resin or other compounded amount to polyester become excessive, at same time fluctuation of compounded amount becomes very large.

Because of this crystallization rate of molded article which is acquired becomes quick, at same time fluctuation becomes very large.

And crystallization of mouth part of hollow molded article becomes excessive, because of this because shrinkage of mouth part is not settled inside specification value range, becomes capping deficiency of mouth part and a leak of contents occurs, in addition premolded article for hollow molding does whitening, because of this the normal drawing becomes impossible.

## 【0082】

In addition, inside space where aforementioned member exists polyester as method which contact process is done in aforementioned member, polyester it collides contacts aforementioned member to be desirable, concrete, production step, after water treatment of for example polyester and, As product of polyester etc or removal step, from same vessel and the molding machine throwing step. etc with molding step of polyester magnetic part or other portion of pipe, silo, magnet catcher for pipe, gravity transport of pneumatic

輸送用配管、サイロ、マグネットキャッチャーのマグネット部等の一部を前記のポリオレフィン樹脂製、ポリアミド樹脂製、ポリアセタール樹脂製のいずれかとするか、または、前記の配管等を前記のポリオレフィン樹脂製、ポリアミド樹脂製、ポリアセタール樹脂製のいずれかでライニングするとか、或いは前記移送経路内に棒状、板状又は網状体等の形状をした、ポリオレフィン樹脂製部材、ポリアミド樹脂製部材、ポリアセタール樹脂製部材のいずれかの部材を設置する等して、ポリエステルを移送する方法が挙げられる。

ポリエステルの前記部材との接触時間は、通常、0.01 秒~数分程度の短時間であるが、ポリエステルに前記のポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂のうち少なくとも一種を微量配合させることができる。

【0083】

本発明において用いられるポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、または $\alpha$ -オレフィン系樹脂が挙げられる。

またこれらの樹脂は結晶性でも非晶性でもかまわない。

【0084】

本発明において用いられるポリエチレン系樹脂としては、例えば、エチレンの単独重合体、エチレンと、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1等の炭素数 2~20 程度の他の $\alpha$ -オレフィンや、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和カルボン酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等の不飽和カルボン酸の誘導体、スチレン等のスチレン系炭化水素、グリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレート等の不飽和エポキシ化合物等のビニル化合物との共重合体等が挙げられる。

具体的には、例えば、超低・低・中・高密度ポリエチレン等(分岐状又は直鎖状)のエチレン単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1 共重合体、エチレン-4-メチルペンテン-1 共重合体、エチレン-ヘキセン-1 共重合体、エチレン-オクテン-1 共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体等のエチレン系樹脂が挙げられる。

transport in filling step to vessel for transport with transport step is designated as any of the aforementioned polyolefin resin, polyamide resin, polyacetal resin or, or, Aforementioned pipe etc lining is done with any of the aforementioned polyolefin resin, polyamide resin, polyacetal resin when, or rod, platelet or net or other geometry was done inside the aforementioned transport line, you can list method which installs member of any of polyolefin resin member, polyamide resin member, polyacetal resin member such as doing, transports polyester.

contact time of aforementioned member of polyester, of usually, is the short time 0.01 second ~several minutes extent, but inside at least one kind of aforementioned polyolefin resin, polyamide resin, polyacetal resin the trace amount can be combined in polyester.

【0083】

Regarding to this invention, polyethylene resin, polypropylene resin, or the  $\alpha$ -olefin you can list the resin as polyolefin resin which is used.

In addition with crystalline or you are not concerned these resin with amorphous.

【0084】

Regarding to this invention, homopolymer, ethylene of for example ethylene and other; al of the propylene, butene -1, 3-methyl butene -1, pentene -1, 4-methylpentene -1, hexene -1, octene -1, decene -1 or other carbon number 2~20 extent you can list copolymer etc of derivative, styrene or other styrenic hydrocarbon, glycidyl acrylate, glycidyl methacrylate or other unsaturated epoxy compound or other vinyl compound of -olefin and vinyl acetate, vinyl chloride, acrylic acid, methacrylic acid or other unsaturated carboxylic acid, acrylic acid ester, methacrylic acid ester or other unsaturated carboxylic acid as polyethylene resin which is used.

Concretely, for example ultralow & low \* you can list ethylene homopolymer, ethylene-propylene copolymer, ethylene-butene-1 copolymer, ethylene-4-methylpentene-1 copolymer, ethylene-hexene-1 copolymer, ethylene-octene-1 copolymer, ethylene-vinyl acetate copolymer, ethylene-acrylic acid copolymer, ethylene-methacrylic acid copolymer, ethylene-ethyl acrylate copolymer or other ethylene type resin of the (branched or straight chain) such as medium \* high density polyethylene.

[0085]

また本発明において用いられるポリプロピレン系樹脂としては、例えば、プロピレンの単独重合体、プロピレンと、エチレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1等の炭素数 2~20 程度の他の  $\alpha$ -オレフィンや、酢酸ビニル、塩化ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン等のビニル化合物との共重合体、あるいはヘキサジエン、オクタジエン、デカジエン、ジシクロペンタジエン等のジエンとの共重合体等が挙げられる。

具体的には、例えば、プロピレン単独重合体(アタクチック、アイソタクチック、シンジオタクチックポリプロピレン)、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-エチレン-ブテン-1 共重合体等のプロピレン系樹脂が挙げられる。

[0086]

また本発明において用いられる  $\alpha$ -オレフィン系樹脂としては、4-メチルペンテン-1 等の炭素数 2~8 程度の  $\alpha$ -オレフィンの単独重合体、それらの  $\alpha$ -オレフィンと、エチレン、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1等の炭素数 2~20 程度の他の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体等が挙げられる。

具体的には、例えば、ブテン-1 単独重合体、ブテン-1-エチレン共重合体、ブテン-1-プロピレン共重合体等のポリブテン系樹脂や、4-メチルペンテン-1 単独重合体、4-メチルペンテン-1 と  $C_2 \sim C_{18}$  の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体等のポリメチルペンテン系樹脂、等が挙げられる。

[0087]

また、本発明において用いられるポリアミド樹脂としては、例えば、 $\beta$ -チロラクタム、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\epsilon$ -カプロラクタム、エナントラクタム、 $\omega$ -ラウロラクタム等のラクタムの重合体、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等のアミノカルボン酸の重合体、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、2,2,4-又は 2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ジアミン、1,3-又は 1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(p-アミノシクロヘキシルメタン)等の脂環式ジアミン、m-又は p-キシリレンジアミン等の芳香族ジアミン等のジアミン単位と、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等

[0085]

In addition regarding to this invention, homopolymer, propylene of for example propylene and the other; al of ethylene, butene -1, 3-methyl butene -1, pentene -1, 4-methylpentene -1, hexene -1, octene -1, decene -1 or other carbon number 2~20 extent you can list of -olefin and vinyl acetate, vinyl chloride, acrylic acid, methacrylic acid, acrylic acid ester, methacrylic acid ester, styrene or other vinyl compound copolymer, or copolymer etc of hexadiene, octadiene, decadiene, dicyclopentadiene or other diene as polypropylene resin which is used.

Concretely, for example propylene homopolymer (atactic, isotactic, syndiotactic polypropylene), you can list propylene-ethylene copolymer, propylene-ethylene-butene-1 copolymer or other propylene type resin.

[0086]

In addition regarding to this invention, 4-methylpentene -1 or other carbon number 2~8 extent the; al-olefin those; al of homopolymer, -olefin and other; al of ethylene, propylene, butene -1, 3-methyl butene -1, pentene -1, hexene -1, octene -1, decene -1 or other carbon number 2~20 extent -olefin you can list the copolymer etc the; al which is used -olefin as resin.

Concretely, you can list for example butene -1 homopolymer, butene -1-ethylene copolymer, butene -1-propylene copolymer or other polybutene resin and 4-methylpentene -1 homopolymer, 4-methylpentene -1 and the; al of  $C_{2 \sim 18}$ -olefin copolymer or other poly methylpentene type resin, etc.

[0087]

In addition, regarding to this invention, for example, butyrolactam,  $\gamma$ -valerolactam, the;  $\epsilon$ -caprolactam, enantiolactam, the;  $\omega$ -laurolactam or other lactam polymer, hexamethylene diamine, nonamethylene diamine, decamethylene diamine, dodecamethylene diamine, undecamethylene diamine, 2,2,4- of polymer, 6-aminocaproic acid, 11- amino undecanoic acid, 12- amino dodecanoic acid or other amino carboxylic acid or 2, 4 and 4-trimethyl hexamethylene diamine or other aliphatic diamine, 1,3- or 1,4- bis you can list condensation polymer, and these copolymer etc of (aminomethyl) cyclohexane, bis (p- amino cyclohexyl methane) or other alicyclic diamine, m- or p-xylylene diamine or other aromatic diamine or other diamine unit and glutaric acid, adipic acid, suberic acid, sebacic acid or other aliphatic dicarboxylic acid, cyclohexane dicarboxylic acid or other alicyclic dicarboxylic acid, terephthalic acid, isophthalic acid or other aromatic dicarboxylic acid or other

の芳香族ジカルボン酸等のジカルボン酸単位との重縮合体、及びこれらの共重合体等が挙げられ、具体的には、例えば、ナイロン 4、ナイロン 6、ナイロン 7、ナイロン 8、ナイロン 9、ナイロン 11、ナイロン 12、ナイロン 66、ナイロン 69、ナイロン 610、ナイロン 611、ナイロン 612、ナイロン 6T、ナイロン 6I、ナイロン MXD6、ナイロン 6/MXD6、ナイロン MXD6/MXDI、ナイロン 6/66、ナイロン 6/610、ナイロン 6/12、ナイロン 6/6T、ナイロン 6I/6T 等が挙げられる。

またこれらの樹脂は結晶性でも非晶性でもかまわない。

また、本発明において用いられるポリアセタル樹脂としては、例えばポリアセタル単独重合体や共重合体等が挙げられる。

ポリアセタル単独重合体としては、ASTM-D792 の測定法により測定した密度が  $1.40\sim 1.42\text{g/cm}^3$ 、ASTMD-1238 の測定法により、190 deg C、荷重 2160g で測定したメルトフロー比(MFR)が  $0.5\sim 50\text{g}/10$  分の範囲のポリアセタルが好ましい。

【0088】

また、ポリアセタル共重合体としては、ASTM-D792 の測定法により測定した密度が  $1.38\sim 1.43\text{g/cm}^3$ 、ASTMD-1238 の測定法により、190 deg C、荷重 2160g で測定したメルトフロー比(MFR)が  $0.4\sim 50\text{g}/10$  分の範囲のポリアセタル共重合体等が好ましい。

これらの共重合成分としては、エチレンオキシドや環状エーテルが挙げられる。

【0089】

また、本発明において用いられる前記の樹脂のポリエステルへの配合割合は、 $0.1\text{ppb}\sim 50000\text{ppm}$ 、好ましくは  $0.3\text{ppb}\sim 10000\text{ppm}$ 、より好ましくは  $0.5\text{ppb}\sim 100\text{ppm}$ 、さらに好ましくは  $1.0\text{ppb}\sim 1\text{ppm}$ 、特に好ましくは  $1.0\text{ppb}\sim 45\text{ppb}$  である。

配合量が  $0.1\text{ppb}$  未満の場合は、結晶化速度が非常におそくなり、中空成形体の口栓部の結晶化が不十分となるため、サイクルタイムを短くすると口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらないためキャッピング不良となったり、また、耐熱性中空成形体を成形する延伸熱固定金型の汚れが激しく、透明な中空成形体を得ようとすると頻繁に金型掃除をしなければならない。

dicarboxylic acid unit as polyamide resin which is used, concretely, can list the for example nylon 4, nylon 6, nylon 7, nylon 8, nylon 9, nylon 11, nylon 12, nylon 66, nylon 69, nylon 610, nylon 611, nylon 612, nylon 6T, nylon 6I, nylon MXD6, nylon 6/MXD6, nylon MXD6/MXDI, nylon 6/66, nylon 6/610, nylon 6/12, nylon 6/6T, nylon 6I/6T etc.

In addition with crystalline or you are not concerned these resin with amorphous.

In addition, regarding to this invention, you can list for example polyacetal homopolymer or copolymer as the polyacetal resin which is used.

As polyacetal homopolymer, density which was measured due to measurement method of the ASTM -D792 melt flow ratio (MFR) which was measured with 190 deg C, load 2160g due to the measurement method of  $1.40\sim 1.42\text{g/cm}^3$ , ASTM D-1238, polyacetal of range of  $0.5\sim 50\text{g}/10\text{ min}$  is desirable.

【0088】

In addition, as polyacetal copolymer, density which was measured due to the measurement method of ASTM -D792 melt flow ratio (MFR) which was measured with 190 deg C, load 2160g due to measurement method of  $1.38\sim 1.43\text{g/cm}^3$ , ASTM D-1238, polyacetal copolymer of range of  $0.4\sim 50\text{g}/10\text{ min}$  is desirable.

As these copolymer component, you can list ethylene oxide and cyclic ether.

【0089】

In addition, regarding to this invention, proportion to polyester of theaforementioned resin which is used  $0.1\text{ppb}\sim 50000\text{ppm}$ , preferably  $0.3\text{ppb}\sim 10000\text{ppm}$ , more preferably  $0.5\text{ppb}\sim 100\text{ppm}$ , furthermore is preferably  $1.0\text{ppb}\sim 1\text{ppm}$ , particularly preferably  $1.0\text{ppb}\sim 45\text{ppb}$ .

When compounded amount is under  $0.1\text{ppb}$ , crystallization rate becomes very slow, because crystallization of mouth part of hollow molded article becomes insufficient, when cycle thyme is made short, because shrinkage of mouth part is not settled inside specification value range, becomes capping deficiency, in addition, heat resistance hollow molded article the soiling of drawing heat-set mold which forms is extreme, When it tries to obtain transparent hollow molded article it must clean mold in frequent.

また 50000ppm を超える場合は、結晶化速度が早くなり、中空成形体の口栓部の結晶化が過大となり、このため口栓部の収縮収縮量が規定値範囲内におさまらないためキャッピング不良となり内容物の漏れが生じたり、また中空成形体用予備成形体が白化し、このため正常な延伸が不可能となる。

また、シート状物の場合、50000ppm を越えると透明性が非常に悪くなり、また延伸性もわるくなって正常な延伸が不可能で、厚み斑の大きな、透明性の悪い延伸フィルムしか得られない。

#### 【0090】

通常、熔融重縮合されたポリエステルはチップ化されたあと輸送配管中を貯蔵用サイロや固相重合工程(c)に輸送される。

また固相重合したポリエステルチップも同様に次工程や貯蔵用サイロ等へ輸送される。

このようなチップの輸送を、例えば空気を使用した強制的な低密度輸送方法で行うと、ポリエステルのチップの表面には配管との衝突によって大きな衝撃力がかかり、この結果ファインやフィルム状物が多量に発生する。

このようなファインやフィルム状物はポリエステルの結晶化を促進させる効果を持っており、多量に存在する場合には得られた成形体の透明性が非常に悪くなる。

#### 【0091】

したがって、前記熔融重縮合工程(b)と前記固相重合工程(c)の中間工程または前記固相重合工程(c)と前記水処理工程(d)の中間工程の少なくとも一つの中間工程に、ファイン及び/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(g)を追加することが望ましい。

さらに、問題点をより一層解決するためには、前記の両中間工程にファイン等除去工程(g)を追加するのが最も望ましい。

#### 【0092】

そして、前記固相重合工程(c)および/または前記水処理工程(d)の前に設置したファイン等除去工程(g)によってファインおよび/またはフィルム状物を除去した後のポリエステルのファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン

In addition when it exceeds 50000 ppm, crystallization rate becomes quick, the crystallization of mouth part of hollow molded article becomes excessive, because of this because contraction shrinkage of mouth part is not settled inside specification value range, becomes capping deficiency and a leak of contents occurs, in addition premolded article for hollow molded article does whitening, because of this normal drawing becomes impossible.

In addition, in case of sheet, when it exceeds 50000 ppm, the transparency becomes very bad, in addition also stretching property becoming bad and normal drawing being impossible, uneven thickness is large, only drawn film where transparency is bad it can acquire.

#### 【0090】

polyester which usually, melt condensation polymerization is done making into a chip after being done, in transport pipe is transported to silo and solid phase polymerization step (c) for storage.

In addition also polyester chip which solid phase polymerization is done is transported to next step and silo etc for storage in same way.

When it transports this kind of chip, with forcible low density transport method which uses the for example air, large impact force depends on surface of chip of polyester in collision with pipe; result fine and film occur in large amount.

This kind of fine and film have effect which promotes the crystallization of polyester, when it exists in large amount, transparency of the molded article which is acquired becomes very bad.

#### 【0091】

Therefore, aforementioned melt condensation polymerization step (b) with intermediate process or the aforementioned solid phase polymerization step of aforementioned solid phase polymerization step (c) (c) with removal process (g) such as fine which removes fine and/or film is added to intermediate process of the at least one of intermediate process of aforementioned water treatment step (d), is desirable.

Furthermore, in order further to solve problem, such as fine to add it is most desirable in aforementioned both intermediate process removal process (g).

#### 【0092】

And, after with removal process (g), content of any of total content of fine content, film content, or fine content and film content of polyester 500 ppm or less, preferably 300ppm or less, more preferably 100ppm or less, furthermore such as fine which is installed before the aforementioned solid phase



含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のいずれかの含有量を 500ppm 以下、好ましくは 300ppm 以下、より好ましくは 100ppm 以下、さらに好ましくは 50ppm 以下に低下させるのが望ましい。

【0093】

ファイン等の除去方法としては、例えば、上記の水処理、乾燥後のポリエステルからのファイン等の除去方法と同じ方法が挙げられる。

【0094】

このようにして生じたファインの一部やフィルム状物の大部分は、265 deg C を越える非常に高い融解ピーク温度を持つようになる。

また、回転式の固相重合装置を用いて固相重合したり、あるいは次工程への輸送方法としてポリエステルチップに衝撃力やせん断力がかかる送り装置を用いたりする場合にも、前記のような 265 deg C を越える融解ピーク温度のファインやフィルム状物が発生する。

これは、チップ表面に加わる衝撃力等の大きな力のためにチップが発熱すると同時にチップ表面においてポリエステルの配向結晶化が起こり、緻密な結晶構造が生じるためではないかと推定される。

【0095】

前記のファインの融点は、示差走査熱量計 (DSC) を用いて下記の方法で測定するが、DSC の融解ピーク温度を融点と呼ぶ。

そして、この融点を表す融解ピークは、1 つ、またはそれ以上の複数の融解ピークから構成され、本発明では、融解ピークが 1 つの場合には、そのピーク温度を、また融解ピークが複数個の場合には、これらの複数の融解ピークの内、最も高温側の融解ピーク温度を、「ファインの融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度」と称して、実施例等においては「ファインの融点」とする。

【0096】

そして前記のような 265 deg C を越える融解ピーク温度を持つポリエステルのファインやフィルム状物は、これをポリエステルチップと共に固相重合処理したり、あるいは水処理したりすると、これらの融解ピーク温度は処理前よりさらに高くなる。

また、265 deg C 以下だが、正常な融解ピーク温度よりかなり高い融解ピーク温度を持つファイン

polymerization step (c) and/or aforementioned water treatment step (d) removing the fine and/or film it is desirable to decrease to preferably 50ppm or less.

【0093】

As fine or other removal method, you can list same method as fine or other removal method from polyester after for example above-mentioned water treatment, drying.

【0094】

Portion of fine which it occurs this way and major portion of the film reach point where it has extremely high melting peak temperature which exceeds 265 deg C.

In addition, solid phase polymerization it does making use of solid phase polymerization device of rotary type, when feed equipment where impact force and shear force depend on polyester chip or as transport method to next step is used, aforementioned way fine and film of melting peak temperature which exceeds 265 deg C occur.

As for this, when impact force or other which joins to chip surface chip the heat emission does because of great power simultaneously oriented crystallization of the polyester happens in chip surface, that is presumed whether is not, because dense crystal structure occurs.

【0095】

It measures melting point of aforementioned fine, with the below-mentioned method making use of differential scanning calorimeter (DSC), but melting peak temperature of the DSC is called melting point.

And, melting peak which displays this melting point one, or configuration is done from melting peak of plural above that, with this invention, when the melting peak is one, peak temperature, in addition when melting peak is the plurality, among melting peak of these plural, most "Most peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of fine" with naming melting peak temperature of high temperature side, regarding Working Example etc "melting point of fine" with does.

【0096】

When and aforementioned way fine and film of polyester which has melting peak temperature which exceeds 265 deg C, with polyester chip solid phase polymerization do this, or water treatment do, these melting peak temperature furthermore become higher than before treating.

In addition, they are 265 deg C or less, but fine and film which have melting peak temperature which is considerably

やフィルム状物も、前記のこれらの処理によって、これらの融解ピーク温度は 265 deg C を越える融解ピーク温度を持つようになる。

これは、これらの処理によって、結晶構造がさらに緻密な結晶構造に変化するためであろうと推定される。

[0097]

このような正常な融点より高い、265 deg C を越える融点ピークを持つファインやフィルム状物を含むポリエステル組成物を通常の成形条件で成形する場合は、熔融成形時に結晶が完全に熔融せず、結晶核として残る。

この結果、加熱時の結晶化速度が早くなるため中空成形容器の口栓部の結晶化が過大となり、このため口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらなくなり、口栓部のキャッピング不良となり内容物の漏れが生じるという問題が起こる。

また中空成形用予備成形体が白化し、このため正常な延伸が不可能となり、厚み斑が生じ、また結晶化速度が速いため得られた中空成形体の透明性が悪くなり、また透明性の変動も大となる。

[0098]

265 deg C を越える融解ピーク温度のファイン等を含むポリエステルから透明性や延伸性の良好な中空成形用予備成形体やシート状物を得ようとする場合には、300 deg C 以上の高温において熔融成形しなければならない。

ところが、このような 300 deg C 以上の高温では、ポリエステルの熱分解が激しくなり、アセトアルデヒドやホルムアルデヒド等の副生物が大量に発生し、その結果得られた成形体等の内容物の風味などに大きな影響を及ぼすことになるのである。

また、本発明の製造方法で得られたポリエステル組成物が、前記のようなポリオレフィン樹脂やポリアミド樹脂を含む場合は、これらの樹脂は本発明に係るポリエステルより熱安定性に劣る場合が多いので、上記のごとく 300 deg C 以上の高温での成形においては熱分解を起して多量の副生物を発生させるため、得られた成形体等の内容物の風味などにより一層大きな影響を及ぼすことになる。

higher than normal melting peak temperature, description above remain and others in treatment, these melting peak temperature reachpoint where it has melting peak temperature which exceeds 265 deg C.

This, is presumed that probably will be, in order in these treatments, crystal structure furthermore to change in dense crystal structure.

[0097]

When it forms with conventional molding condition, crystal does not melt polyester composition which includes fine and film which have melting point peak which is higher than this kind of normal melting point, exceeds 265 deg C completely at time of melt molding, remains as crystal nucleus.

As a result, because crystallization rate when heating becomes quick, crystallization of mouth part of hollow molding vessel becomes excessive, because of this shrinkage of mouth part stops being settled inside specification value range, capping deficiency of the mouth part becomes and problem that happens a leak of contents occurs.

In addition premolded article for hollow molding does whitening, because of this normal drawing becomes impossible, uneven thickness occurs, in addition because the crystallization rate is fast, transparency of hollow molded article which is acquired becomes bad, in addition also fluctuation of transparency becomes with large.

[0098]

When it tries to obtain premolded article and sheet for satisfactory hollow molding of transparency and stretching property from polyester which includes the fine etc of melting peak temperature which exceeds 265 deg C, melt molding you must do in high temperature of 300 deg C or greater.

However, with high temperature of these kind of 300 deg C or greater, thermal decomposition of the polyester becomes extreme, acetaldehyde and formaldehyde or other by-product occur in large scale, as a result means to exert influence which is large to flavor etc of molded article or other contents which is acquired.

In addition, when polyester composition which is acquired with manufacturing method of the this invention, aforementioned way polyolefin resin and polyamide resin are included, because as for these resin when it is inferior to thermal stability is many from polyester which relates to this invention, as though it is as description above, causing thermal decomposition at time of forming of the high temperature of 300 deg C or greater, in order to generate by-product of large amount, It means to exert more large influence with flavor etc of molded article or other contents which it acquires.

[0099]

また、固相重合工程(c)や水処理工程(d)へ供給されるポリエステル中に含まれるファインの融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度が、265 deg Cを越える場合にも、得られたポリエステル組成物からの成形体の結晶化速度が早くなりすぎたり、またその変動が非常に大きくなり、前記と同様に問題となる。

[0100]

したがって本発明では、固相重合前あるいは前記部材との接触処理前のポリエステル中に含まれるファインの融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度が、265 deg C 以下であることが望ましい。

[0101]

融解ピーク温度の最も高温側の融解ピーク温度が265 deg C を越えるファインを含まないようにする方法としては、例えば、次のような方法を採用することが出来る。

熔融重縮合ポリエステルでは、熔融重縮合後ダイスより熔融ポリエステルを水中に押出して水中でカットする方式、あるいは大気中に押出した後、直ちに冷却水で冷却しながらカットする方式によってチップ化し、ついでチップ状に形成したポリエステルチップを水切り後、振動篩工程、あるいは振動篩工程および空気流による気流分級工程によって所定のサイズ以外の形状のチップやファインやフィルム状物を除去し、プラグ輸送方式やバケット式コンベヤ-輸送方式により貯蔵用タンクに送る。

前記タンクからのチップの抜出はスクリュ-式フィーダーにより、次工程へはプラグ輸送方式やバケット式コンベヤ-輸送方式によって輸送し、固相重合工程の直前に振動式篩工程や空気流による気流分級工程を設けてファイン除去処理を行う。

次いで、ファインやフィルム状物の除去処理を行った熔融重縮合ポリエステルを再度、固相重合工程直前で、振動式篩工程や空気流による気流分級工程によってファインやフィルム状物の除去を行い、固相重合工程へ投入する。

また結晶化装置や固相重合反応器からのチップの抜出しはスクリュ-フィーダーを使用するなどして、チップと工程の機器や輸送配管等との衝撃を出来るだけ抑えることができる装置を使用する。

[0099]

In addition, when solid phase polymerization step (c) and is supplied most peak temperature of the high temperature side of melting peak temperature of fine which is included in polyester which, it exceeds 265 deg C to water treatment step (d), crystallization rate of molded article from the polyester composition which is acquired becomes too quick, in addition fluctuation very is large or, becomes problem in same way as description above.

[0100]

Therefore with this invention, solid phase polymerization most peak temperature of high temperature side of the melting peak temperature of fine which is included in polyester before contact process off front or aforementioned member, is 265 deg C or less it is desirable.

[0101]

for example next kind of method is taken as method which it tries not to include fine where most melting peak temperature of high temperature side of melting peak temperature exceeds 265 deg C, it is possible.

polyester chip which with melt condensation polymerization polyester, doing to push out molten polyester to underwater from die after melt condensation polymerization, while extrusion it is in system, or atmosphere which it cuts off at underwater after, at once with cooling water cooling making into a chip it did with system which it cutoff, formed next in chip after dewatering, With shaking sieve step. or shaking sieve step and air stream it removes chip and the fine and film of geometry other than predetermined size with stream classification step, it sends to tank for storage due to plug transport system and bucket type conveyor transport system.

To next step it transports extract of chip from the aforementioned tank with plug transport system and bucket type conveyor transport system with the screw type feeder, immediately before solid phase polymerization step provides stream classification step with shaker type sieve step and air stream does fine removal treatment.

Next, melt condensation polymerization polyester which did removal treatment of fine and film for thesecond time, immediately before solid phase polymerization step, with shaker type sieve step and the air stream it removes fine and film with stream classification step, throws to the solid phase polymerization step.

In addition device where, extract of chip from crystallization device and solid phase polymerization reactor screw feeder is used such as doing, holds down of chip and impact of equipment and transport pipe etc of step as much as possible and is possible is used.

## 【0102】

また、前記部材との接触処理前または/及び前記部材と接触処理後のポリエステル組成物と接触する気体として、粒径  $0.3\sim 5\mu\text{m}$  の粒子が 1000000(個/立方フィート)以下の、好ましくは 500000(個/立方フィート)以下、さらに好ましくは 100000(個/立方フィート)以下の、系外より導入される気体を使用することが望ましい。

気体中の粒径  $5\mu\text{m}$  を超える粒子は、特に限定するものではないが、好ましくは 5(個/立方フィート)以下、さらに好ましくは 1(個/立方フィート)以下である。

## 【0103】

ポリエステルの製造工程において、熔融重縮合工程や固相重合工程等から篩分工程や気流分級工程等の各工程を経由してサイロ、成形機のホッパー、輸送用コンテナ等の容器に充填されるが、これらの工程間のポリエステルの輸送や乾燥には、一般に送風機等によって処理設備近辺の空気を工程に採り入れて使用される。

従来は、このような空気は、これを未処理のまままで使用するか、または、JIS B 9908(1991)で規定される形式 3 のような低性能フィルタユニットを装着した清浄機によって処理しただけで使用するのが一般的であった。

しかし、このような工程で処理されたポリエステルからは、透明性が悪い成形体しか得られないという問題が生じる場合があった。

特に、前記部材との接触処理工程の前後において、ポリエステルと接触する気体として前記のような品質の空気を用いると、得られた成形体の結晶化速度や透明性等の変動が大となり問題となる可能性が大きい。

## 【0104】

したがって、本発明の前記部材との接触処理によるポリエステル組成物の製造方法においては、ファインおよび/またはフィルム状物を分離除去する工程の直前から、それ以降の工程においてポリエステルと接触する気体として、粒径  $0.3\sim 5\mu\text{m}$  の粒子が 1000000(個/立方フィート)以下の系外より導入される気体を使用することが重要である。

## 【0105】

なお、気体中の粒径  $0.3\mu\text{m}$  未満の粒子に関しては、特に規定するものではないが、透明な成

## 【0102】

In addition, particle of particle diameter  $0.3\sim 5\mu\text{m}$ , below preferably 500000 (/cubic feet) or 1000000 (/cubic feet) or less, furthermore vapor which is introduced is used, from outside the system below preferably 100000 (/cubic feet) as and/or aforementioned member before contact process of aforementioned member and vapor which contacts with polyester composition after contact process, is desirable.

particle which exceeds particle diameter  $5\mu\text{m}$  in vapor is not something which especially is limited. Below preferably 5 (/cubic feet), furthermore it is below preferably 1 (/cubic feet).

## 【0103】

It is filled in container or other vessel for hopper, transport of silo, molding machine in the production step of polyester, via sieve classification step and stream classification step or other each step from the melt condensation polymerization step and solid phase polymerization step etc, but adopting to step generally air of treatment facility neighborhood with such as blower, it is used for transporting and drying polyester between step of these.

Until recently, this kind of air used this with untreated way, or or just treated it was general to use with cleaning machine which mounts low performance filter unit like form 3 which is stipulated with Japanese Industrial Standard JIS B 9908 (1991).

But, there were times when problem that occurs only molded article where transparency is bad can be acquired, from polyester which was treated with this kind of step.

Especially, when aforementioned way air of quality is used as vapor which contacts with polyester in front and back of contact process step of aforementioned member, crystallization rate and transparency or other fluctuation of molded article which is acquired become with large and possibility which becomes problem is large.

## 【0104】

Therefore, regarding manufacturing method of polyester composition with contact process of the aforementioned member of this invention, particle of particle diameter  $0.3\sim 5\mu\text{m}$  uses vapor which is introduced is important from outside the system of 1000000 (/cubic feet) or less as vapor which contacts with polyester from immediately before step which fine and/or film separation and removal is done, in step after that.

## 【0105】

Furthermore, it is not something which especially is stipulated in regard to particle under particle diameter  $0.3\mu\text{m}$  in

形体を与える樹脂を得るためには、少ない方が好ましい。

粒径  $0.3\mu\text{m}$  未満の粒子数としては好ましくは 10000000(個/立方フィート)以下、より好ましくは 5000000(個/立方フィート)以下、さらに好ましくは 2000000(個/立方フィート以下)である。

#### 【0106】

以下に、系外から導入する気体中の粒径  $0.3\sim 5\mu\text{m}$  の粒子数を 1000000(個/立方フィート)以下に制御する方法を例示するが、本発明はこれに限定するものではない。

#### 【0107】

系外から導入する気体中の粒径  $0.3\sim 5\mu\text{m}$  の粒子数を 1000000(個/立方フィート)以下にする方法としては、系外から導入する気体がポリエステルチップと接触するまでの工程中の少なくとも 1ヶ所以上に前記粒子を除去する清浄化装置を設置する。

前記気体が処理設備近辺の空気の場合は、前記空気採り入れ口から送風機によって導入した空気がポリエステルチップと接触するまでの工程中に、JIS B 9908(1991)で規定される形式 1又は/及び形式 2のフィルタユニットを装着した気体清浄装置を設置し、前記空気中の粒径  $0.3\sim 5\mu\text{m}$  の粒子数を 1000000(個/立方フィート)以下にすることが好まし。

また、前記空気採り入れ口に JIS B 9908(1991)で規定される形式 3のフィルタユニットを装着した気体清浄装置を設置して、前記のフィルタユニットを装着した気体清浄装置と併用することによって前記のフィルタユニットの寿命を延ばすことが可能である。

#### 【0108】

気体中の粒子を除去する JIS B 9908(1991)で規定される形式 1の超高性能のフィルタ(以下、HEPA フィルタと略称する)ユニットの素材としては、ガラス繊維からなる濾紙が挙げられる。

#### 【0109】

また、JIS B 9908(1991)で規定される形式 2の高性能フィルタユニットの素材としては、ポリプロピレン繊維からなるフィルタやテフロン(R)フィルムと PET 繊維布の積層体からのフィルタ等が挙げ

vapor. In order to obtain resin which gives transparent molded article, less one is desirable.

Below preferably 10000000 (/cubic feet) and below more preferably 5000000 (/cubic feet), furthermore it is a preferably 2000000 (Or less of /cubic feet) as number of particles under particle diameter  $0.3\mu\text{m}$ .

#### 【0106】

method which controls number of particles of particle diameter  $0.3\sim 5\mu\text{m}$  in vapor which is introduced below, from outside the system 1000000 (/cubic feet) or less is illustrated, but this invention is not something which is limited in this.

#### 【0107】

Until vapor which is introduced from outside the system as method which designates number of particles of particle diameter  $0.3\sim 5\mu\text{m}$  in vapor which is introduced from outside the system as 1000000 (/cubic feet) or less, contacts with the polyester chip, cleaning device which removes aforementioned particle at least in one site or more in step is installed.

Case aforementioned vapor is air of treatment facility neighborhood, until aforementioned air it takes and needs air which from mouth is introduced with blower contacts with polyester chip, in the step, vapor cleaning device which mounts filter unit of form 1 and/or form 2 which is stipulated with Japanese Industrial Standard JIS B 9908 (1991) is installed, number of particles of particle diameter  $0.3\sim 5\mu\text{m}$  in aforementioned air is designated as 1000000 (/cubic feet) or less, it is desirable.

In addition, aforementioned air it takes and need it install vapor cleaning device which mounts filter unit of form 3 which in mouth is stipulated with Japanese Industrial Standard JIS B 9908 (1991), it extends lifetime of the aforementioned filter unit it jointly uses with vapor cleaning device which mounts aforementioned filter unit with, it is possible.

#### 【0108】

You can list filter paper which consists of glass fiber as material of the filter (Below, HEPA filter it abbreviates.) unit of ultrahigh performance of form 1 which is stipulated with the Japanese Industrial Standard JIS B 9908 (1991) which removes particle in vapor.

#### 【0109】

In addition, you can list filter and Teflon (R) film and the filter etc from laminate of PET cloth which consist of polypropylene fiber as material of high performance filter unit of form 2 which is stipulated with Japanese Industrial

られる。

一般には、ポリプロピレン繊維製の静電フィルタが使用される。

#### 【0110】

また、JIS B 9908(1991)で規定される形式3の低性能フィルタユニットの素材としては、PET やポリプロピレンからなる不織布等が挙げられる。

#### 【0111】

本発明の製造方法によって、熔融成形して得た成形体を熱機械分析(TMA)により測定した寸法変化率が1.0%~5.0%、ヘイズが15%以下、好ましくは寸法変化率が1.2%~4.8%、ヘイズが12%以下、さらに好ましくは寸法変化率が1.3%~4.5%、ヘイズが10%以下のポリエステル組成物を得ることができる。

#### 【0112】

前記で種々説明したように、主としてテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、主としてエチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とをエステル化またはエステル交換する低重合体製造工程(a)、前記低重合体製造工程で得られた低重合体を熔融重縮合する熔融重縮合工程(b)、前記熔融重縮合工程で得られたポリエステルを固相重合する固相重合工程(c)、前記固相重合工程で得られたポリエステルの水と接触処理させる水処理工程(d)、前記水処理工程で得られたポリエステルからファイン及び/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(e)、および前記ファイン等除去工程で得られたポリエステルとポリオレフィン樹脂製部材、ポリアミド樹脂製部材、ポリアセタール樹脂製部材のうち少なくともいずれか一種の部材とを、前記部材の表面積(cm<sup>2</sup>)と単位時間当たりの前記ポリエステルの処理量(トン/時)との比Aが下記の式を満足するようにして接触処理する接触処理工程(f)とを含むことを特徴とするポリエステル組成物の製造方法により、または前記熔融重縮合工程(b)と前記固相重合工程(c)の中間工程または前記固相重合工程(c)と前記水処理工程(d)の中間工程の少なくとも一つの中間工程にファイン及び/またはフィルム状物を除去するファイン等除去工程(g)を追加する上記のポリエステル組成物の製造方法により、極限粘度が0.60~1.20 デシリットル/グラム、環状三量体の含有量が0.6重量%以下、ファイン含有量、フィルム状物含有量、あるいはファイン含有量とフィルム状物含有量の合計含有量のいずれかの含

Standard JIS B 9908 (1991).

electrostatic filter of polypropylene fiber make is used for generality.

#### 【0110】

In addition, you can list PET and nonwoven fabric etc which consist of polypropylene as material of low performance filter unit of form 3 which is stipulated with Japanese Industrial Standard JIS B 9908 (1991).

#### 【0111】

With manufacturing method of this invention, melt molding doing, dimensional deformation ratio which measured molded article which it acquires due to thermomechanical analysis (TMA) 1.0% - 5.0%, haze 15% or less, preferably dimensional deformation ratio 1.2% - 4.8%, haze 12% or less, furthermore preferably dimensional deformation ratio 1.3% - 4.5%, haze can acquire polyester composition of 10% or less.

#### 【0112】

As various explained with description above, terephthalic acid or ester-forming derivative and, mainly mainly ethyleneglycol or low molecular weight polymer production step which ester-forming derivative esterification or transesterification is done (a), melt condensation polymerization step which low molecular weight polymer which is acquired with the aforementioned low molecular weight polymer production step melt condensation polymerization is done (b), solid phase polymerization step which polyester which is acquired with aforementioned melt condensation polymerization step solid phase polymerization is done (c), polyester which is acquired with aforementioned solid phase polymerization step water and water treatment step which contact process is done (d), removal process (e), and inside the polyester and polyolefin resin member, polyamide resin member, polyacetal resin member which with removal process such as aforementioned fine are acquired such as fine which removes fine and/or film from polyester which is acquired with aforementioned water treatment step at least member of any one kind, In manufacturing method of polyester composition which includes contact process step (f) which contact process is done surface area of aforementioned member (cm<sup>2</sup>) with treated amount of the aforementioned polyester of per unit time (ton/hr) with that ratio A satisfies below-mentioned formula and makes feature depending, Or aforementioned melt condensation polymerization step (b) with intermediate process or aforementioned solid phase polymerization step of aforementioned solid phase polymerization step (c) (c) with in manufacturing method of the above-mentioned polyester composition which such as fine which removes fine and/or film in intermediate process of at

有量が 500ppm 以下で、かつ前記ファインの融解ピーク温度の最も高温側の融解ピーク温度が 265 deg C 以下であるポリエステル組成物であって、前記ポリエステル組成物を熔融成形して得られた成形体を熱機械分析(TMA)により測定した寸法変化率が 1.0%~5.0%であり、ヘイズが 15%以下であるポリエステル組成物であって、透明性および耐熱寸法安定性の優れた成形体、特に耐熱性の優れた延伸中空成形体を効率よく生産することができ、また金型を汚すことの少ない長時間連続成形性に優れたポリエステル組成物を得ることができる。

least one of intermediate process of aforementioned water treatment step (d) removal process (g) adds depending, intrinsic viscosity content of 0.60 - 1.20 deciliter /gram, cyclic trimer content of any of the total content of 0.6 weight % or less, fine content, film content, or fine content and film content being 500 ppm or less, with polyester composition where at same time most melting peak temperature of high temperature side of the melting peak temperature of aforementioned fine is 265 deg C or less, melt molding doing aforementioned polyester composition, dimensional deformation ratio which measured molded article which it acquires due to thermomechanical analysis (TMA) with 1.0% - 5.0%, polyester composition which is superior in lengthy continuous molding property whose it is few with the polyester composition where haze is 15% or less, to produce drawing hollow molded article where the molded article, especially heat resistance where transparency and dimensional stability on heating are superior issuperior efficiently to be possible, in addition to pollute mold can be acquired.

$$A = \left[ \text{前記部材の表面積 (cm}^2\text{)} \right] \\ \left[ \text{単位時間当たりのポリエステルの処理量 (トン/時)} \right] \\ = 6 \sim 5000$$

## 【0113】

また前記の低重合体製造工程(a)からポリオレフィン樹脂製部材、ポリアミド樹脂製部材、ポリアセタール樹脂製部材のうち少なくともいずれか一種の部材と接触処理する接触処理工程(f)までの製造工程、あるいはこれに追加したファイン除去工程(g)を含めた製造工程を、連続的に運転することによって、特に中空成形体に適したポリエチレンテレフタレート組成物を経済的に得ることができる。

## 【0113】

In addition polyethylene terephthalate composition which is suited for especially hollow molded article among polyolefin resin member, polyamide resin member, polyacetal resin member at least member and production step, to contact process step (f) which the contact process of any one kind is done or driving production step which includes the fine removal process (g) which is added to this, to continuous by from theaforementioned low molecular weight polymer production step (a), can be acquired in economical.

## 【0114】

本発明の製造方法によって得られるポリエステルは、使用済みPETボトルをケミカルリサイクル法によって精製し回収したジメチルテレフタレートやテレフタル酸などの原料を少なくとも出発原料の一部として用いて得たPETや、使用済みPETボトルをメカニカルリサイクル法により精製し回収したフレーク状PETやチップ状PETなどと混合して用いることができる。

## 【0114】

polyester which is acquired with manufacturing method of this invention can refine the after use PET bottle with chemical recycling method and can refine PET and after use PET bottle which areacquired dimethyl terephthalate and terephthalic acid or other starting material which recover at least as portion of starting material using with mechanical recycling method and mixing with flake PET and chip PET etc which recover, can use.

## 【0115】

本発明のポリエステル組成物には、必要に応じて他の添加剤、例えば、公知の紫外線吸収剤、外部より添加する滑剤や反応中に内部析出させた滑剤、離型剤、核剤、安定剤、帯電防止剤、顔料などの各種の添加剤を配合してもよ

## 【0115】

From according to need other additive, for example known ultraviolet absorber, outside interior it is possible to polyester composition of this invention, to combine lubricant, mold release, nucleating agent, stabilizer, antistatic agent, pigment or other various additive which were precipitatedin

い。

【0116】

上記の本発明の製造方法によって得られたポリエステル組成物は、射出成形及び延伸ブロー成形されて延伸中空成形体に、また押出成形されてシート状物等に成形される。

【0117】

【実施例】

以下本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、本明細書中における主な特性値の測定法を以下に説明する。

【0118】

(1)ポリエステルの極限粘度(IV)

1,1,2,2-テトラクロロエタン/フェノール(2:3 重量比)混合溶媒中 30 deg C での溶液粘度から求めた。

【0119】

(2)ポリエステルのジエチレングリコール含有量(以下[DEG 含有量]という)

メタノールによって分解し、ガスクロマトグラフィにより DEG 量を定量し、全グリコール成分に対する割合(モル%)で表した。

【0120】

(3)ポリエステルの環状 3 量体の含有量(以下「CT 含有量」という)

試料をヘキサフルオロイソプロパノール/クロロフォルム混合液に溶解し、さらにクロロフォルムを加えて希釈する。

これにメタノールを加えてポリマーを沈殿させた後、濾過する。

濾液を蒸発乾固し、ジメチルフォルムアミドで定容とし、液体クロマトグラフ法よりエチレンテレフタレート単位から構成される環状 3 量体を定量した。

【0121】

(4)ポリエステルのアセトアルデヒド含有量(以下「AA 含有量」という)

試料/蒸留水=1 グラム/2cc を窒素置換したガラスアンプルに入れた上部を溶封し、160 deg C で 2 時間抽出処理を行い、冷却後抽出液中のアセ

lubricant and reaction which are added.

【0116】

polyester composition which is acquired with manufacturing method of above-mentioned this invention, injection molding and drawing blow molding being done, in drawing hollow molded article, in addition extrusion molding being done, forms in sheet etc.

【0117】

[Working Example(s)]

Below this invention is explained concretely with Working Example, but this invention is not something which is limited in these Working Example.

Furthermore, measurement method of main property value in this specification is explained below.

【0118】

intrinsic viscosity of (1) polyester (IV)

1, 1, 2 and 2 -tetrachloroethane /phenol it sought from solution viscosity with 30 deg C in (2: 3 weight ratio) mixed solvent.

【0119】

You call DEG content \*)Below diethylene glycol content of (2) polyester

It disassembled with methanol, quantification it did DEG amount with the gas chromatography, it displayed with relative (mole %) for total glycol component.

【0120】

content of cyclic trimer of (3) polyester (Below "CT content" with you call)

It melts sample in hexafluoroisopropanol /chloroform mixed solution, it dilutes furthermore including the chloroform.

polymer after precipitating, is filtered in this including the methanol.

evaporating and drying to solid it did filtrate, made constant volume with dimethyl formamide, from liquid chromatography method quantification it did cyclic trimer which configuration is done from ethylene terephthalate unit.

【0121】

acetaldehyde content of (4) polyester (Below "AA content" with you call)

upper part which was inserted in glass ampoule which sample /distilled water =1gram /2cc nitrogen substitution is done melt sealing was done, 2 hours extraction were done with 160 deg



トアルデヒドを高感度ガスクロマトグラフィ-で測定し、濃度を ppm で表示した。

【0122】

(5)ポリエステルを溶融時の環状 3 量体増加量 ( $\Delta CT$  量)

乾燥したポリエステルチップ 3g をガラス製試験管に入れ、窒素雰囲気下で 290 deg C のオイルバスに 60 分浸漬させ溶融させる。

溶融時の環状 3 量体増加量は、次式により求める。

溶融時の環状 3 量体増加量(重量%)=溶融後の環状 3 量体含有量(重量%)-溶融前の環状 3 量体含有量(重量%)

【0123】

(6)ファインの含有量およびフィルム状物含有量の測定

樹脂約 0.5kg を、JIS-Z8801 による呼び寸法 5.6mm の金網をはった篩(A)と呼び寸法 1.7mm の金網をはった篩(直径 20cm)(B)を 2 段に組合せた篩の上に乗せ、テラオカ社製揺動型篩い振トウ機 SNF-7 で 1800rpm で 1 分間篩った。

この操作を繰り返し、樹脂を合計 20kg 篩った。

【0124】

前記の篩(A)上にフィルム状物とは別に、2 個以上のチップがお互いに融着したものや正常な形状より大きなサイズに切断されたチップ状物が捕捉されている場合は、これらを除去した残りのフィルム状物および篩(B)の下にふるい落とされたファインは、別々にイオン交換水で洗浄し岩城硝子社製 G1 ガラスフィルターで濾過して集めた。

これらをガラスフィルタ-ごと乾燥器内で 100 deg C で 2 時間乾燥後、冷却して秤量した。

再度、イオン交換水で洗浄、乾燥の同一操作を繰り返し、恒量になったことを確認し、この重量からガラスフィルタ-の重量を引き、ファイン重量およびフィルム状物の重量を求めた。

ファイン含有量あるいはフィルム状物含有量は、ファイン重量またはフィルム状物重量/篩いにかけた全樹脂重量、である。

これらの値より合計含有量を求める。

【0125】

C, aftercooling acetaldehyde in extracted liquid was measured with high sensitivity gas chromatography, concentration was indicated with ppm.

【0122】

cyclic trimer increased weight when melting (5) polyester (\*CT amount)

You insert polyester chip 3g which it dries in glass test tube, under nitrogen atmosphere 60 min soak in oil bath of 290 deg C and melt.

It seeks cyclic trimer increased weight when melting, with next formula.

cyclic trimer increased weight when melting (weight %)  
cyclic trimer content after = melting (weight %) - cyclic trimer content before melting (weight %)

【0123】

content of (6) fine and measurement of film content

It calls resin approximately 0.5 kg, with JIS -Z8801 and \*is sieve (A) with to call metal screen of dimension 5.6mm \* it is it places metal screen of dimension 1.7mm on sieve which combines sieve (diameter 20cm) (B) in 2 -stage with [teraoka] supplied shaking type sieve swing tow machine SNF-7 1 minute sieve \*is with 1800 rpm.

It repeats this operation, resin total 20kg sieve \* is.

【0124】

When separately from film, chip of 2 or more mutually chip ones which are cut off to size which is larger than thing and normal geometry which melt adhesion are done trapping it is done on the aforementioned sieve (A), as for fine which under remaining film and sieve (B) which remove these sieve was dropped, You washed separately with deionized water and filtered with Iwaki Glass supplied G1 glass filter and gathered.

These every glass filter inside dryer 2 hours drying later, cooling with 100 deg C, measured weight it did.

For second time, you washed with deionized water, repeated same operation of drying, became constant mass you verified, pulled the weight of glass filter from this weight, sought weight of fine weight and film.

fine content or film content is total resin weight, which was applied on fine weight or film weight / sieve.

total content is sought from these values.

【0125】

(7)ファインの融点(以下「ファイン融点」という)

セイコ-電子工業(株)製の示差走査熱量計(DSC)、RDC-220を用いて測定。

(6)において、20kg のポリエステルから集めたファインを 25 deg C で 3 日間減圧下に乾燥し、これから一回の測定に試料 4mg を使用して昇温速度 20 deg C/分で DSC 測定を行い、融解ピーク温度の最も高温側の融解ピーク温度を求める。

測定は最大 10 ケの試料について実施し、最も高温側の融解ピーク温度の平均値を求める。

【0126】

(8)ポリエステルチップの平均密度、プリフォーム口栓部の密度および口栓部密度偏差

硝酸カルシウム/水混合溶液の密度勾配管で 30 deg C で測定した。

また、口栓部密度は、(10)の方法により結晶化させた試料 10 個の平均値として求め、また口栓部密度偏差は、この 10 個の値より求めた。

【0127】

(9)ヘイズ(霞度%)および成形板ヘイズ斑

下記(12)の成形体(肉厚 5mm)および(13)の中空成形体の胴部(肉厚約 0.45mm)より試料を切り取り、日本電色(株)製ヘイズメータ、modelNDH2000 で測定。

また、10 回連続して成形した成形板(肉厚 5mm)のヘイズを測定し、成形板ヘイズ斑は下記により求めた。

成形板ヘイズ斑(%)=ヘイズの最大値(%) -ヘイズの最小値(%)

【0128】

(10)プリフォーム口栓部の加熱による密度上昇

プリフォーム口栓部を自家製の赤外線ヒータによって 60 秒間熱処理し、天面から試料を採取し密度を測定した。

(11)成形体の寸法変化率

下記(12)の段付き成形板から 3mm 厚みのプレート部より 8mm×10mm の大きさの試験片を切り出し、測定試料とした。

melting point of (7) fine (Below "fine melting point " with you call )

It measures Seiko Instruments Inc. (DB 69-058-2077 ) make differential scanning calorimeter (DSC ) , making use of RDC-220.

In (6), fine which was gathered from polyester of 20 kg with 25 deg C 3 -day period vacuum is dried under, from now on sample 4mg is used for one-time measurement and DSC measurement is done with heating rate 20 deg C per minute , most the melting peak temperature of high temperature side of melting peak temperature is sought.

It executes measurement concerning sample of maximum 10 [ke ], most seeks average of melting peak temperature of high temperature side .

【0126】

density and mouth part density deviation of average density , preform mouth part of (8) polyester chip

With density gradient tube of nitric acid calcium / water mixed solution it measured with 30 deg C.

In addition, it sought mouth part density , in addition sought mouth part density deviation , from these 10 values is done with method of (10) sample 10 which the crystallization as average .

【0127】

(9) haze (haze % ) and molded sheet haze mottling

molded article of below-mentioned (12) (thickness 5mm ) and shaft of hollow molded article of (13) (thickness approximately 0.45 mm ) from it cuts off sample , Nippon Denshoku Kogyo K.K. (DB 69-244-3708 ) make measures with haze meter , model NDH2000.

In addition, 10 times continuing, it measured haze of molded sheet (thickness 5mm ) which formed, it sought molded sheet haze mottling with description below.

molded sheet haze mottling (%) = haze maximum value (%) - haze minimum value (%)

【0128】

With heating (10) preform mouth part density rise

60 second thermal processing it did preform mouth part with infrared heater of homemade , sample recovered from top surface and measured density .

dimensional deformation ratio of (11) molded article

It cut test piece of size of 8 mm X 10mm than plate section of 3 mm thickness from stepped molded sheet of below-mentioned (12), made measurement sample .

成形板には、成形加工時の流動に由来する分子配向が存在するが、配向状態は成形板の部位によりまちまちである。

そこで、偏光面を直交させた 2 枚の偏光板の間に成形板を挟み込み、偏光板表面に垂直な方向から可視光を照射した際の、成形板を透過する光の強度分布を観察することによって配向状態を確認した。

上記寸法内に分子配向の不均一(配向度や配向方向のゆらぎなど)を含むことのない部位より試験片を切り出した。

その際にあらかじめ光学異方性の方位を確認し、切り出す試験片の方位との関係を以下のようにする。

光学異方性の方位は、偏光顕微鏡と鋭敏色検板を用い、新高分子実験学 6 高分子の構造(2)(共立出版株式会社)に記載の方法で決定した。

屈折率の小さい軸(光の速度が速い軸)の方向と、試験片の長軸が平行になるように切り出した。

試験片を切り出す際に導入される配向乱れや切断面の凹凸は測定結果に著しく影響を与える。

そこで、切断面の凹凸や配向の乱れた部位をカッターを用いて削除し、平坦な面を得た。

【0129】

また、試験片の密度や分子配向の度合いも結果に影響を及ぼす。

密度及び複屈折の値は、それぞれ  $1.3345 \sim 1.3355 \text{ g/cm}^3$  及び  $1.30 \times 10^{-4} \sim 1.50 \times 10^{-4}$  でなければならない。

密度は、試験片採取部位の近傍よりサンプリングした樹脂を試料として、水系密度勾配管を用いて測定した。

複屈折は、偏光顕微鏡(ニコン社製 ECLIPSE E600 POL)を用いて、ベレックコンペンセーター法で測定した。

測定値は試験片の中央部で得られた値を採用した。

上記のように作製した試験片の昇降温過程の寸法変化を、(株)マック・サイエンス社製の熱機械分析(TMA)、タイプ TMA 4000S で測定した。

molecular orientation which derives in flow at time of molding and fabrication exists in the molded sheet, but oriented stated is various with site of molded sheet.

Then, polarizing plane between 2 polarizing sheet which cross molded sheet case where visible light was irradiated to inserting, polarizing sheet surface from vertical direction, oriented stated was verified light intensity distribution which transmits molded sheet is observed by.

test piece was cut from site which does not have fact that the nonuniform (Such as fluctuation of degree of orientation and orientation direction) of molecular orientation is included inside above-mentioned dimension.

direction of optical anisotropy is verified beforehand at that occasion, relationship with direction of test piece which is cut is designated as like below.

It decided direction of optical anisotropy, with method which is stated in structure (2) (Kyoritsu Publishing KK) of Niitaka molecule experiment study 6 polymer making use of polarizing microscope and acute color inspection sheet.

In order for direction of axial (Axis where velocity of light is fast) whose index of refraction is small and long axis of test piece to become parallel, it cut.

relief of orientation scatter and cross-section which are introduced into the occasion where test piece is cut produces effect on measurement result considerably.

Then, relief of cross-section and site where orientation is disordered were deleted making use of cutter, flat surface was acquired.

【0129】

In addition, also density of test piece and extent of molecular orientation exert influence on result.

Value of density and birefringence respectively must be  $1.3345 \sim 1.3355 \text{ g/cm}^3$  and  $1.30 \times 10^{-4} \sim 1.50 \times 10^{-4}$ .

It measured density, with resin which sampling is done as the sample, making use of water-based density gradient tube from vicinity of test piece recovery site.

It measured birefringence, with Berek compensator method making use of polarizing microscope (Nikon Corporation (DB 69-055-0868) supplied ECLIPSE E600 POL).

measured value adopted value which is acquired with central portion of the test piece.

As description above dimensional deformation of temperature raising and lowering process of test piece which is produced, thermomechanical analysis of Ltd. [makkusaiensu] supplied (TMA) was measured with the type TMA 4000S.

測定は、圧縮荷重モードで行い、試験片の長軸に平行な方向の試料長の変化を観測した。

0.2g の一定圧縮荷重、Ar 雰囲気下で、室温から 210 deg C まで 27 deg C/min. の速度で昇温し、210 deg C で 180 秒間保持後、室温まで 47 deg C/min. の速度で降温させ、寸法変化を測定した。

寸法変化率の算出は、下記の式を用いた。

寸法変化率(%) =  $\frac{(\text{室温での測定前試料長}) - (\text{室温での測定後試料長})}{(\text{室温での測定前試料長})} \times 100$

[0130]

#### (12) 段付成形板の成形

乾燥したポリエステルを各機製作所製 M-150C(DM) 射出成型機により、シリンダ温度 290 deg C において、10 deg C の水で冷却した段付平板金型(表面温度約 22 deg C)を用い成形する。

得られた段付成形板は、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11mm の厚みの約 3cm × 約 5cm 角のプレートを階段状に備えたもので、1 個の重量は約 146g である。

5mm 厚みのプレートはヘイズ(霞度%)測定に使用する。

[0131]

#### (13) 中空成形体の成形

ポリエステルを脱湿空気を用いた乾燥機で乾燥し、各機製作所製 M-150C(DM) 射出成型機により樹脂温度 290 deg C でプリフォームを成形した。

このプリフォームの口栓部を自家製の口栓部結晶化装置で加熱結晶化させた。

次にこの予備成形体を COPOPLAST 社製の LB-01E 成形機で縦方法に約 2.5 倍、周方向に約 3.8 倍の倍率に二軸延伸ブローし、引き続き約 150 deg C に設定した金型内で熱固定し、容量が 2000cc の容器(胴部肉厚 0.45mm)を成形した。

延伸温度は 100 deg C にコントロールした。

(TMA), was measured with the type TMA 4000S.

It measured, with compressive load mode observed change of sample length of parallel direction in long axis of test piece.

0.2 Under constant pressure shrinkage load, Aratmosphere of g, from room temperature to 210 deg C temperature rise it did with velocity of 27 deg C/min., with 210 deg C 180 second retention later, to room temperature cooling did with velocity of 47 deg C/min., measured dimensional deformation.

Calculation of dimensional deformation ratio used below-mentioned formula.

dimensional deformation ratio (%) =  $\frac{(\text{Before measuring with room temperature sample length}) - (\text{After measuring with room temperature sample length})}{(\text{Before measuring with room temperature sample length})} \times 100$

[0130]

#### Formation of (12) stepped molded sheet

It forms making use of step attaching flat plate mold (surface temperature approximately 22 deg C) which was cooled with water of 10 deg C polyester which it dries Meiki Co. Ltd. (DB 69-073-1195) makewith M-150C (DM) injection molding machine, in cylinder temperature 290 deg C.

As for stepped molded sheet which it acquires, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 and 10, being something which provides plate of approximately 3 cm X approximately 5 cm square of thickness of 1 mm for stepped state, as for weight of 1 they are approximately 146 g.

As for plate of 5 mm thickness you use for haze (haze %) measurement.

[0131]

#### Formation of (13) hollow molded article

It dried polyester with dryer which uses dehumidified air, preform itformed with resin temperature 290 deg C with each machine factory make M-150C (DM) injection molding machine.

mouth part of this preform thermal crystallization was done with mouth part crystallization device of the homemade.

With LB-01E molding machine of COPOPLAST supplied in vertical method in approximately 2.5 times, circumferential direction biaxial stretching blowing it did this premolded article next in draw ratio of approximately 3.8 times, heat-set it did inside mold which continuously is set to approximately 150 deg C, volume formed vessel (shaft thickness 0.45mm) of 2000 cc.

It controlled drawing temperature in 100 deg C.

[0132]

(14)中空成形体からの内容物の漏れ評価

前記(13)で成形した中空成形体に 90 deg C の温湯を充填し、キャッピング機によりキャッピングをしたあと容器を倒し放置後、内容物の漏洩を調べた。

また、キャッピング後の口栓部の変形状態も調べた。

[0133]

(15)チップ化工程の冷却水および水処理工程の導入水中のナトリウム含有量、カルシウム含有量、マグネシウム含有量および珪素含有量

粒子除去およびイオン交換済みの冷却水および導入水采取し、岩城硝子社製 1G1 ガラスフィルターで濾過後、濾液を島津製作所製誘導結合プラズマ発光分析装置で測定。

[0134]

(16)導入水中およびリサイクル水中の粒子数の測定

粒子除去およびイオン交換済みの導入水、または濾過装置(5)および吸着塔(8)で処理したリサイクル水を光遮断法による粒子測定器である株式会社セイシン企業製の PAC 150 を用いて測定し、粒子数を個/10ml で表示した。

[0135]

(17)ポリエステルチップと接触する気体中の粒子数の測定

気体を強制的に送るための送風機等によって送られ、気体清浄装置を通過した気体をチップと接触する前に気体本流と分岐して粒子測定器に導入して測定する。

5 回測定を繰返し、平均値を求め、気体 1 立方フィート当たりの個数を計算する。

粒子測定器としては、リオン株式会社製の光散乱式粒子測定器、KC-01B を用いた。

[0136]

(実施例 1)

予め反応物を含有している第 1 エステル化反応器に、高純度テレフタル酸とエチルグリコールとのスラリーを連続的に供給し、攪拌下、約 250 deg C、0.5kg/cm<sup>2</sup>G で平均滞留時間 3 時間反応を行

[0132]

A leak evaluation of contents from (14) hollow molded article warm water of 90 deg C it was filled in hollow molded article which formed with theaforementioned (13), after doing capping , with capping machine itpushed down vessel and after leaving, inspected leak of the contents .

In addition, you inspected also deformed state of mouth part after the capping .

[0133]

cooling water of (15) making into a chip step and introduction underwater sodium content , calcium content , magnesium content and silicon content of water treatment step

cooling water and introduction water of particle removal and ion exchange being completed it recovers, with Iwaki Glass supplied 1G1glass filter after filtering, Shimadzu Corporation (DB 69-055-8747 ) make measures filtrate with inductively coupled plasma photoemission analysis device .

[0134]

(16) introduction underwater and measurement of number of particles in recycled water

Introduction water, or filtration apparatus of particle removal and ion exchange being completed (5) and recycled water which was treated with adsorption column (8)was measured Seishin Enterprise Co. Ltd. which is a particle measuring apparatus with light shielding method (DN 69-077-8345 ) makemaking use of PAC 150, number of particles / was indicated with 10 ml .

[0135]

Measurement of number of particles in vapor which contacts with (17) polyester chip

It is sent with blower etc in order, to send vapor forcedly thevapor which passes vapor cleaning device before contacting with chip ,diverging with vapor main river, introducing into particle measuring apparatus , itmeasures.

5 time measurements are repeated, average is sought, number pervapor 1 cubic feet is calculated.

As particle measuring apparatus , light scattering type particle measuring apparatus , KC-01B of Rion KK make was used.

[0136]

(Working Example 1)

Beforehand, in 1 st esterification reactor which contains reaction product , it supplied slurry of high purity terephthalic acid and ethyl glycol to continuous , under agitating, reacted average residence time 3 hours with approximately 250 deg

った。

この反応物を第 2 エステル化反応器に送付し、攪拌下、約 260 deg C、0.05kg/cm<sup>2</sup>G で所定の反応度まで反応を行った。

また、結晶性二酸化ゲルマニウムを水に加熱溶解し、これにエチレングリコールを添加加熱処理した触媒溶液および燐酸のエチレングリコール溶液を別々にこの第 2 エステル化反応器に連続的に供給した。

このエステル化反応生成物を連続的に第 1 重縮合反応器に供給し、攪拌下、約 265 deg C、25torr で 1 時間、次いで第 2 重縮合反応器で攪拌下、約 265 deg C、3torr で 1 時間、さらに最終重縮合反応器で攪拌下、約 275 deg C、0.5~1torr で 1 時間重縮合させた。

溶融重縮合反応物を冷却水(ナトリウム含有量が 0.02ppm、マグネシウム含有量が 0.02ppm、カルシウム含有量が 0.03ppm、珪素含有量が 0.07ppm)で冷却しながらチップ化後、貯蔵用タンクへ輸送し、次いで振動式篩分工程および気流分級工程によってファインおよびフィルム状物を除去することにより、これらの合計含有量を約 50ppm 以下とし、次いで連続式固相重合装置へ輸送した。

このファインの融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度は、245 deg C であった。

窒素雰囲気下、約 155 deg C で結晶化し、さらに窒素雰囲気下で約 200 deg C に予熱後、連続固相重合反応器に送り窒素雰囲気下で約 207 deg C で固相重合した。

#### 【0137】

処理槽上部の原料チップ供給口(1)、処理槽の処理水上限レベルに位置するオーバーフロー-排出口(2)、処理槽下部のポリエステルチップと処理水の混合物の排出口(3)、オーバーフロー-排出口から排出された処理水と、処理槽下部の排出口から排出されたポリエステルチップの水切り装置(4)を経由した処理水が、濾材が紙の連続式フィルターであるファイン濾過除去装置(5)および吸着塔(8)を経由して再び水処理槽へ送られる配管(6)、ISP 社製の GAF フィルターバッグ PE-1P2S(ポリエステルフェルト、濾過精度 1 μm)である水中の粒子除去装置とイオン交換装置を経由した、系外からの新しいイオン交換水をこの配管(6)の

C、0.5kg/cm<sup>2</sup>G。

It sent this reaction product to 2 nd esterification reactor , under agitating, with approximately 260 deg C, 0.05kg/cm<sup>2</sup>G reacted to predetermined degree of reaction .

In addition, crystalline germanium dioxide thermal decomposition was done in water, in this the ethyleneglycol solution of catalyst solution and phosphoric acid which ethyleneglycol addition heat treatment are done was supplied to continuous separately in these 2 nd esterification reactor .

It supplied this esterification reaction product to 1 st polycondensation reactor in continuous , under agitating, with approximately 265 deg C, 25torr 1 hour , with 2 nd polycondensation reactor under agitating, with approximately 265 deg C, 3torr 1 hour , furthermore with final polycondensation reactor under agitating, 1 hour condensation polymerization did next with approximately 275 deg C, 0.5~1 torr .

While cooling melt condensation polymerization reaction ones with cooling water (sodium content 0.02 ppm , magnesium content 0.02 ppm , calcium content 0.03 ppm , silicon content 0.07 ppm ), after making into a chip , it transported to tank for storage, it designated these total content as approximately 50 ppm or less by next removing fine and film with shaker type sieve classification step and stream classification step , transported to continuous system solid phase polymerization device next.

Most peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of this fine was 245 deg C.

Under nitrogen atmosphere , crystallization it did with approximately 155 deg C, furthermore under nitrogen atmosphere after preheating , sent to continual solid phase polymerization reactor in approximately 200 deg C and under nitrogen atmosphere solid phase polymerization did with approximately 207 deg C.

#### 【0137】

starting material chip supply port of treatment tank upper part (1), overflow exit aperture which is position of treated water upper limit level of treatment tank (2), polyester chip of treatment tank bottom and exit aperture of blend of the treated water (3), treated water which goes by way of water cutting apparatus (4) of polyester chip which is discharged from exit aperture of treated water and treatment tank bottom which are discharged from overflow exit aperture , pipe which again is sent to water treatment tank fine filtration removal apparatus where filter material is continuous system filter of paper (5) and via adsorption column (8) (6), it went by way of underwater particle removal apparatus and ion-exchanger tower which area GAF filter bag PE-1P2S (polyester felt ,

途中の導入口(9)に導入して得た水の導入口(7)を備えた内容量 50m<sup>3</sup> の塔型の、図 1 に示す処理槽を使用してポリエチレンテレフタレート(以下、PET と略称)チップを連続的に水処理した。

#### 【0138】

前記の固相重合 PET チップを振動式篩分工程および気流分級工程によって処理してファイン及びフィルム状物を約 50ppm 以下に除去後、処理水温度 95 deg C にコントロールされた処理槽の上部の供給口(1)から連続投入し、水処理時間 3 時間で水処理槽下部の排出口(3)から PET チップを処理水と共に連続的に抽出しながら水処理を行った。

上記処理装置のイオン交換水導入口(9)の手前で採取した導入水中の粒径 1~25  $\mu$ m の粒子含有量は約 1900 個/10ml、ナトリウム含有量が 0.01ppm、マグネシウム含有量が 0.02ppm、カルシウム含有量が 0.03ppm、珪素含有量が 0.07ppm であり、また濾過装置(5)および吸着塔(8)で処理後のリサイクル水の粒径 1~40  $\mu$ m の粒子数は約 18000 個/10ml であった。

水処理槽投入前のポリエステル中のファインの融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度は、248 deg C であった。

#### 【0139】

水処理後、加熱した乾燥空気で連続的に乾燥し、引き続き振動式篩分工程および気流分級工程で処理してファイン及びフィルム状物を除去して約 45ppm にした。

このファインの融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度は、248 deg C であった。

#### 【0140】

気流分級工程のあとに設置した輸送用容器充填工程に接続する SUS304 製の輸送配管の一部に、直鎖状低密度ポリエチレン(MFR=約 0.9g/10 分、密度=約 0.923g/cm<sup>3</sup>)製の内径 70mm、長さ 300mm の円筒パイプを接続した輸送配管内を約 3 トン/時で輸送し接触処理を行った。

接触処理後、気流分級工程でさらに処理した。

filter precision 1;mu m ) of ISP supplied , Introducing deionized water where is new from outside the system into inlet (9) in middle of this pipe (6), using treatment tank which it shows, in the Figure 1 of column type of capacity 50m<sup>3</sup> which has inlet (7) of water which it acquires water treatment it did polyethylene terephthalate (Below, PET and abbreviation) chip in continuous .

#### 【0138】

Treating aforementioned solid phase polymerization PET chip with shaker type sieve classification step , and stream classification step in approximately 50 ppm or less after removing, it continued threw fine and film from supply port (1) of upper part of treatment tank which is controlled to treated water temperature 95 deg C with water treatment time 3 hours from exit aperture (3) of water treatment tank lower part PET chip with treated water in continuous extract it did water treatment .

As for particle content of introduction underwater particle diameter 1~25;mu m which recovers with viewer-proximal of deionized water inlet (9) of above-mentioned treatment apparatus approximately 1900 / 10 ml , sodium content 0.01 ppm , magnesium content 0.02 ppm , calcium content 0.03 ppm , silicon content being 0.07 ppm , in addition filtration apparatus (5) and number of particles of the particle diameter 1~40;mu m of recycled water after treating approximately was 18000 /10 ml with adsorption column (8).

Most peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of fine in polyester before water treatment tank throwing was 248 deg C.

#### 【0139】

After water treatment , with dry air which is heated drying in continuous , continuously treating with shaker type sieve classification step and and stream classification step removing the fine and film it made approximately 45 ppm .

Most peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of this fine was 248 deg C.

#### 【0140】

In portion of transport pipe of SUS304 which is connected to vessel filling step for transport which is installed after stream classification step , linear low density polyethylene (MFR = approximately 0.9 g/10 min , density = approximately 0.923 g/cm<sup>3</sup> ) make it transported inside transport pipe which connects cylindrical pipe pipe of inner diameter 70mm , length 300mm with approximately 3 ton/hr and did contact process .

After contact process , furthermore it treated with stream classification step .

[0141]

得られた PET の極限粘度は 0.74 デシリットル/グラム、DEG 含有量は 2.5 モル%、環状 3 量体の含有量は 0.30 重量%、環状 3 量体増加量は 0.04 重量%、平均密度は 1.4030g/cm<sup>3</sup>、AA 含有量は 2.5ppm、ファイン等含有量は約 30ppm、ファインの融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度は 247 deg C であった。

また蛍光 X 線分析により測定した Ge 残存量は 47ppm、また P 残存量は 31ppm であった。

[0142]

なお、熔融重縮合工程のチップ輸送、固相重合工程および水処理、乾燥工程のチップ輸送は、全てプラグ式輸送方式と一部バケット式コンベヤ-輸送方式により、また固相重合反応器や固相重合チップ用貯層等からのチップの抜き出しは全てスクリュウ式フィーダを用いた。

以下の実施例および比較例における輸送も同様の方法によった。

[0143]

また、水処理した PET チップを乾燥工程へ送る空気および乾燥用の除湿空気として、JIS B 9908(1991)の形式 3 の PET 不織布製フィルタユニットを装着した空気清浄機及び JIS B 9908(1991)の形式 1 の粒子捕集率 99%以上の HEPA フィルタユニットを装着した空気清浄機で濾過した空気(粒径 0.3~5 μm の粒子数は 530 個/立方フィート)を使用した。

[0144]

この PET について成形板及び二軸延伸成形ボトルによる評価を実施した。

結果を表 1 に示す。

成形板のヘイズは 3.3%、ヘイズ斑は 0.2%、寸法変化率は 3.0%、口栓部の密度は 1.378g/cm<sup>3</sup>、口栓部密度偏差は 0.001g/cm<sup>3</sup> と問題のない値であり、ボトルの透明性も 1.2%と良好であった。

また、内容物の漏れ試験でも、問題はなく、口栓部の変形もなかった。

ボトルの AA 含有量は 14.8ppm と問題のない値であった。

[0141]

As for intrinsic viscosity of PET which it acquires as for 0.74 deciliter /gram , DEG content asfor content of 2.5 mole % , cyclic trimer as for 0.30 weight % , cyclic trimer increased weight as for 0.04 weight % , average density as for 1.4030 g/cm<sup>3</sup> , AAcontent as for content such as 2.5 ppm , fine most as for peak temperature of high temperature side of melting peak temperature of approximately 30 ppm , fine they were 247 deg C.

In addition as for Geresidual amount which was measured due to fluorescence x-ray analysis asfor 47 pm , and Presidual amount they were 31 ppm .

[0142]

Furthermore, as for chip transport of chip transport, solid phase polymerization step and water treatment , drying process of melt condensation polymerization step , in addition as for extract of chip from solid phase polymerization reactor and storing layer etc for solid phase-polymerized chips all screw type feeder was usedwith all plug type transport system and part bucket type conveyer transport system .

Also transport in Working Example and Comparative Example below depended on similar method .

[0143]

In addition, air (As for number of particles of particle diameter 0.3~5;mu m 530 /cubic feet ) which is filtered with air cleaning machine whichmounts PET nonwoven filter unit of form 3 of Japanese Industrial Standard JIS B 9908 (1991) as dry air for the air and drying which send PET chip which water treatment is done to the drying process , and air cleaning machine which mounts HEPA filter unit of particle collected ratio 99% or more of form 1 of Japanese Industrial Standard JIS B 9908 (1991) was used.

[0144]

evaluation was executed with molded sheet and biaxial stretching molded-bottle concerning this PET .

Result is shown in Table 1 .

As for haze of molded sheet 3.3% , as for haze mottling 0.2% , as for the dimensional deformation ratio 3.0% , as for density of mouth part as for 1.378 g/cm<sup>3</sup> , mouth part density deviation at 0.001 g/cm<sup>3</sup> and value which does not have problem , also transparency of bottle was 1.2% satisfactory.

In addition, even with leakage test of contents , there was not a problem , there was not either deformation of mouth part .

AAcontent of bottle was 14.8 ppm and value which does nothave problem .



5000 本以上の連続延伸ブロ-成形を実施したが、金型汚れは認められず、またボトルの透明性も良好であった。

【0145】

(実施例 2)

実施例 1 で得られた水処理 PET を振動式篩分工程および気流分級工程で処理してファイン及びフィルム状物を除去した後、実施例 1 と同一の設備および方法によりポリエチレンとの接触処理およびファイン等除去処理を行った。

但し、接触処理用ポリエチレン配管の長さを 1m、処理時のポリエステル単位時間当たり処理量(トン/時)を約 2 トン/時とした。

結果を表 1 に示す。

成形板のヘイズ、ボトルのヘイズやヘイズ斑、厚み斑および内容物の漏れ試験の結果は問題なかった。

5000 本以上の連続延伸ブロ-成形を実施したが、金型汚れは認められず、またボトルの透明性も良好であった。

【0146】

(実施例 3)

実施例 1 で得られた水処理 PET を振動式篩分工程および気流分級工程で処理してファイン及びフィルム状物を除去し、気流分級工程の下に設置した輸送用容器充填工程に接続する SUS304 製の重力輸送配管の一部に、直鎖状低密度ポリエチレン(MI=約 0.9g/10 分、密度=約 0.923g/cm<sup>3</sup>)製の直径約 1cm、長さ約 20cm の棒状体を 3 本取り付け付けた接触装置を接続した垂直配管内部を単位時間当たり処理量(トン/時)、約 4 トン/時で落下させて接触処理を行った。

この接触処理後、気流分級工程でさらに処理した。

結果を表 1 に示すが、全ての結果は問題なかった。

【0147】

(比較例 1)

溶融重縮合後、固相重合後および水処理後のファイン及びフィルム状物の除去工程を省いて該処理を実施せず、また乾燥工程へ送る空気および乾燥用の除湿空気を前記の空気清浄機

continuous drawing blow molding of 5000 or more was executed, but mold fouling was not recognized, in addition also transparency of bottle was satisfactory.

【0145】

(Working Example 2)

Treating water treatment PET which is acquired with Working Example 1 with shaker type sieve classification step, and stream classification step after removing fine and film, it did removal treatment such as contact process and fine of polyethylene with same facility as Working Example 1 and method.

However, length of polyethylene pipe for contact process per unit time treated amount (ton/hr) of the polyester of 1 m, treatment time was designated as approximately 2 ton/hr.

Result is shown in Table 1.

problem there was not a result of leakage test of haze and the haze mottling, uneven thickness or contents of haze, bottle of molded sheet.

continuous drawing blow molding of 5000 or more was executed, but mold fouling was not recognized, in addition also transparency of bottle was satisfactory.

【0146】

(Working Example 3)

Treating water treatment PET which is acquired with Working Example 1 with shaker type sieve classification step, and stream classification step in portion of gravity transport pipe of SUS304 which is connected to container filling step for transport which removes fine and film, installs under stream classification step, linear low density polyethylene (MI= approximately 0.9 g/10 min, density = approximately 0.923 g/cm<sup>3</sup>) make vertical pipe interior which connects contact equipment which 3 installs rod of diameter approximately 1 cm, length approximately 20 cm per unit time treated amount (ton/hr), Approximately falling with 4 ton/hr, it did contact process.

After this contact process, furthermore it treated with stream classification step.

Result is shown in Table 1, but problem there was not a all result.

【0147】

(Comparative Example 1)

Excluding fine after melt condensation polymerization, after solid phase polymerization and after the water treatment and removal process of film it did not execute said treatment, besides dry air for air or drying which in addition

で処理しない以外は実施例 1 と同様にして PET を製造した。

得られた PET、これを成形した成形板及び二軸延伸成形ボトルの特性を表 1 に示す。

【0148】

得られた PET の極限粘度は 0.74 デシリットル/グラム、DEG 含有量は 2.6 モル%、環状 3 量体の含有量は 0.31 重量%、環状 3 量体増加量は 0.05 重量%、平均密度は 1.4029g/cm<sup>3</sup>、AA 含有量は 2.4ppm、ファイン等含有量は約 1050ppm であった。

また蛍光 X 線分析により測定した Ge 残存量は 47pm、また P 残存量は 31ppm であった。

成形板のヘイズは 35.0%、ヘイズ斑は 5.0%と非常に高く、寸法収縮率は 0.5%であった。

また、内容物の漏れ試験では内容物の漏れが認められた。

得られたボトルの胴部ヘイズは 15.3%と非常に高く問題があった。

成形板のヘイズおよびボトルの透明性は問題があり、口栓部の結晶化速度が速すぎ、内容物の漏れ試験では内容物の漏れが認められた。

【0149】

【表 1】

are sent to drying process is not treated with aforementioned air cleaning machine it produced PET with as similar to Working Example 1.

PET, this which it acquires characteristic of molded sheet and biaxial stretching molded bottle which formed is shown in Table 1.

【0148】

As for intrinsic viscosity of PET which it acquires as for 0.74 deciliter /gram, DEG content as for content of 2.6 mole %, cyclic trimer as for 0.31 weight %, cyclic trimer increased weight as for 0.05 weight %, average density as for 1.4029 g/cm<sup>3</sup>, AA content as for content such as 2.4 ppm, fine they were approximately 1050 ppm.

In addition as for Ge residual amount which was measured due to fluorescence x-ray analysis as for 47 pm, and P residual amount they were 31 ppm.

As for haze of molded sheet 35.0%, as for haze mottling 5.0% it was high very, dimensional contraction ratio was 0.5%.

In addition, with leakage test of contents it could recognize a leak of contents.

shaft haze of bottle which it acquires 15.3% to be high had the problem very.

haze of molded sheet and transparency of bottle was a problem, the crystallization rate of mouth part passed, speed with leakage test of contents could recognize a leak of contents.

【0149】

[Table 1]

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
A		220	1099	47	220
加工等除去の有無／ 加工等含有量(ppm)／ 加工の融点(℃)	工程①と工程②の間	有り	有り	有り	無し
		50	50	30	690
		245	247	246	249
	工程③と工程④の間	有り	有り	有り	無し
		50	40	30	650
		248	248	247	278
	除去工程⑤	有り	有り	有り	無し
		45	50	40	980
		248	247	248	253
接触処理後のPET	IV(ℓ/g)	0.74	0.74	0.74	0.74
	CT量(重量%)	0.30	0.30	0.30	0.31
	ΔCT量(重量%)	0.04	0.04	0.05	0.05
	DEG含有量(モル%)	2.5	2.5	2.5	2.6
	AA含有量(ppm)	2.5	2.5	2.5	2.4
	ファイン等含有量(ppm)	30	40	35	1050
	ファイン融点(℃)	247	247	248	253
	寸法変化率(%)	3.0	2.3	3.4	0.5
	成形歪み(%)	3.3	4.1	3.0	35.0
	成形歪み(%)	0.2	0.2	0.2	5.0
ボトル	口栓部	密度(g/cm <sup>3</sup> )	1.378	1.379	1.378
		密度偏差(g/cm <sup>3</sup> )	0.001	0.002	0.002
		変形	無し	無し	無し
		内容物漏れ	無し	無し	漏れあり
	胴部	歪み(%)	1.2	1.2	1.3
アセトアルデヒド含有量(ppm)		14.8	15.0	14.3	15.0

A= 部材の表面積(cm<sup>2</sup>)

単位時間当たりのポリエステル処理量(トン/時)

【0150】

#### 【発明の効果】

本発明のポリエステルの製造方法は、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートである熔融重合ポリエステルを固相重合し、次いで水と接触処理後、ファインおよび/またはフィルム状物除去工程で処理して得られたポリエステルのポリオレフィン樹脂製部材、ポリアミド樹脂製部材、ポリアセタール樹脂製部材のうち少なくともいずれか一種の部材と接触処理することによって、ポリエステルにポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂のうち少なくともいずれか一種を配合させるため、シート成形、ボトル成形等において金型汚れが少なくなり、長時間、多数の成形体を透明性が優れた状態で容易に成形することができる。

そして、透明性のよい、透明性斑および厚み斑のない、耐熱寸法安定性が優れ、口栓部の結晶化が適正である中空成形体を得ることができる。

これは、延伸時や熱固定時に成形体表面の結晶化の程度が成形体内部の結晶化の程度より

【0150】

#### [Effects of the Invention]

melt condensation polymerization polyester where main repeat unit is ethylene terephthalate solid phase polymerization it does the manufacturing method of polyester of this invention, next after water and contact process, treats with fine and/or film removal process and among polyolefin resin member, polyamide resin member, polyacetal resin member at least member and the contact process of any one kind it does polyester which is acquired, in order among polyolefin resin, polyamide resin, polyacetal resin at least to combine any one kind in polyester with, mold fouling decreases in sheet molding, bottle molding, etc lengthly, multiple molded article can form easily with state where transparency is superior.

And, transparency it is good, there is not a transparency mottling or a uneven thickness, dimensional stability on heating is superior, hollow molded article where crystallization of mouth part is proper can be acquired.

As for this, as at time of drawing and extent of crystallization of surface of molded article becomes higher than extent of

高くなると共にその表面が均一に結晶化され、このため環状3量体等オリゴマ-が表面に至らず表面近くの内部にとじこめられるため金型汚れが少なくなるのではないかと推測される。

crystallization of molded article interior attime of heat-set , surface crystallization is done in uniform ,because of this oligomer such as cyclic trimer closes in surface nearby interior reaching up to surface and because it is included, that is presumed whether it does not mean that mold fouling decreases.

【図面の簡単な説明】

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

【図1】

[Figure 1]

実施例で用いた水処理装置の概略図

conceptual diagram of water treatment device which is used with Working Example

【符号の説明】

[Explanation of Symbols in Drawings]

1

1

原料チップ供給口

starting material chip supply port

2

2

オーバーフロー-排出口

overflow exit aperture

3

3

ポリエステルチップと処理水との排出口

exit aperture of polyester chip and treated water

4

4

水切り装置

water cutting apparatus

5

5

ファイン除去装置

fine removal apparatus

6

6

配管

pipe

7

7

リサイクル水または/およびイオン交換水の導入口

inlet of recycled water and/or deionized water

8

8

吸着塔

adsorption column

9

9

イオン交換水導入口

deionized water inlet

Drawings

【図1】

[Figure 1]

